ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 20 JUILLET 1953.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Karl Darrow**, Membre de l' « American philosophical Society », qui assiste à la séance.

ÉLECTRONIQUE. — *Cible légèrement conductrice à deux faces actives.* Note (*) de M. **René Barthélemy**.

Détermination de l'épaisseur de la cible mince utilisée dans les analyseurs de télévision à transfert d'image. La variation rapide (4e puissance) de la qualité en fonction de l'épaisseur, pour un nombre donné de lignes d'analyse, implique une construction délicate.

Le but de la présente communication est de compléter mes Notes de janvier 1948 et mai 1949 et de résumer un calcul des cibles à deux faces que j'ai définies en 1930 et 1935, et qui sont utilisées dans la plupart des caméras actuelles de télévision [1].

Les caractéristiques essentielles résident dans l'épaisseur et la résistivité, choisies de telle sorte que la cible se présente pratiquement comme un conducteur dans le sens de l'épaisseur et d'un isolant dans les autres directions. Cette condition est évidemment une limite jamais atteinte ; nous nous proposons de définir la tolérance compatible avec la finesse requise des images à transmettre.

Les tubes analyseurs utilisant ce système comportent généralement une photocathode transformant l'image optique en image électronique, laquelle est projetée sur l'une des faces de la cible ; l'autre face est explorée par un faisceau d'électrons lents F, issu d'une cathode ponctuelle dont le potentiel est choisi comme origine. L'image électronique traverse une grille G, très fine, voisine de la paroi et portée à un potentiel positif de 1 à 2 V. La cible

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) B. F. n°s 724.524 et 802.254.

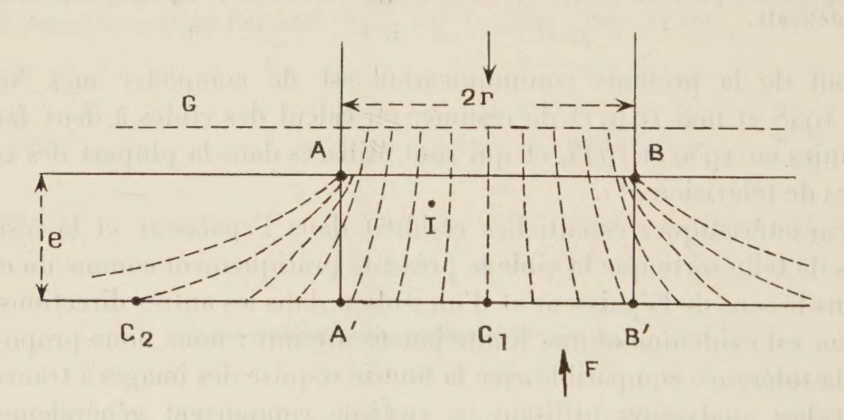
elle-même est encadrée par un support conducteur relié à la masse, donc au potentiel zéro.

On suppose que le faisceau présente une densité uniforme et que sa section corresponde au « point-image », défini par le nombre de lignes d'analyse et la surface de la cible.

Examinons d'abord le fonctionnement en l'absence de lumière : les seules charges atteignant la cible sont celles déposées par le faisceau F, elles abaissent jusqu'à moins 2 V le potentiel des points frappés. Le détail de cette détermination a déjà été donné ([2]).

Ces charges se propagent à travers le diélectrique, qui est un verre légèrement conducteur, pour atteindre le cadre. La constante de temps de ce milieu est de l'ordre de 3 à 4/100ᵉ de seconde, mais la présence de la grille augmente notablement le terme capacitif; on peut admettre que la constante de temps résultante est au moins de 1/10ᵉ de seconde ([3]). Comme le balayage se répète à la cadence 50, le potentiel de chaque point du diélectrique ne varie que de quelques centièmes, en régime établi, autour d'une valeur moyenne. En particulier, la face de la cible située du côté du faisceau F est maintenue sensiblement au potentiel négatif de 2 V.

Les surfaces d'égal niveau sont d'abord des plans au voisinage de cette paroi, puis elles s'incurvent pour devenir, près de l'autre face, des cylindres dont l'axe est celui de la cible, si l'on assimile celle-ci à un cercle. Le gradient est faible puisqu'il se répartit de — 2 V à zéro, entre la face analysée et le support.



Projetons sur la face voisine de la grille un filet d'électrons de densité uniforme, de diamètre $2r$ égal à celui du « point-image », il provoque sur la surface d'impact A B (*fig.* 1) une émission secondaire captée par la grille G. Des charges positives apparaissent en A B, créant une élévation de potentiel et

([2]) Conférence du 27 janvier 1945 à la Société des Radioélectriciens (*Onde électrique*, novembre 1945).

([3]) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 532.

le départ d'un courant I, qui se dirige vers les parties négatives, c'est-à-dire vers l'autre face de la cible. Ce courant s'épanouit dans tout le volume, mais la presque totalité atteint la section A′ B′, égale à A B si le rapport entre l'épaisseur e et le diamètre $2r$ est convenable. En admettant que l'intensité I soit assez petite pour que la variation de potentiel de A′B′ reste faible à côté de la polarisation négative, l'impact étant continu, la distribution peut être déterminée par la simple application de la loi d'Ohm. Dans ces conditions on trouve que le rapport des densités des filets de courant qui aboutissent au centre C_1 et à celui C_2 du « point-image » voisin, est

$$\rho = \frac{e^4}{r^4}.$$

[formule simplifiée par les hypothèses suivantes : épaisseur, e, très inférieure au diamètre $2r$; origines des filets de courant débordant le « point-image » A′B′, très proches de la circonférence de l'impact AB ; assimilation de la résistance de ces filets à celle de troncs de cônes obliques s'appuyant sur les deux parois ([4])].

En considérant le tube usuel américain qui possède une cible de 6 μ d'épaisseur et un « point-image » de 20 μ de rayon, on trouve qu'il présente d'excellentes conditions de définition, puisque la formule montre que la densité au centre du point contigu n'est que de 1 % de celle du « point-image ». Mais cette qualité de contraste implique une élévation négligeable du potentiel, c'est-à-dire de faibles éclairements. Il n'en est plus de même lorsque entre deux passages du spot sur le point A′B′, l'apport positif provoque une élévation sensible M. C'est d'ailleurs cette valeur M qui caractérise la modulation transmise à un multiplicateur d'électrons par le faisceau de retour. Le faisceau incident fournit un débit suffisant pour ramener en 10^{-7} seconde le potentiel du « point » A′B′ à sa valeur initiale ; nous ne décrirons pas le mécanisme de formation de la modulation, déjà traité, et proche de celui décrit pour l'isoscope ([5]).

Désignons par u la différence de potentiel entre la surface d'impact AB et la paroi négative ; u comporte un terme fixe initial, dû au flux d'analyse, et qui peut être voisin de 2 V. Une formule approchée affecte l'expression de ρ d'un coefficient dont le terme principal est $u/(u - M)$. On constate que l'étalement devient important quand on recueille une modulation de 1 à 2 V, généralement obtenue. Il convient d'affecter un coefficient de sécurité de l'ordre de trois à quatre, au rapport théorique, pour conserver une définition convenable, par exemple, 500 points par ligne dans le cas déjà cité. La tension u n'est pas constante entre deux analyses ; elle varie, à partir d'une

---

([4]) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1673.

([5]) *Onde électrique*, novembre 1945.

valeur initiale, à peu près linéairement avec le temps, et son amplitude est limitée par le potentiel de la grille G qui refoule les électrons secondaires dès que le point d'impact devient trop positif.

La relation :

$$\rho_x = \frac{e^4}{[e^2 + (x - r)^2]^2}$$

exprimant la densité relative en un point situé à une distance x de C_1 ($x > r$), permet de délimiter une zone où le contraste est insuffisant, c'est-à-dire compris entre 0 et 90 %. On obtient ainsi un cercle de diffusion dont le rayon dans le cas du 525 lignes, est égal à $3r/2$ pour les faibles éclairements.

Si l'on passe à la trame élevée de 1000 lignes avec le même tube, la qualité, qui varie comme la 4e puissance du diamètre du faisceau devient inacceptable. Il faut agir sur e; en particulier, une épaisseur inférieure à 4 μ paraît nécessaire pour les normes de la télévision française.

L'intérêt de ce calcul approximatif, déjà ancien, mais non entièrement publié, réside surtout dans la connaissance des limites sévères qu'on doit observer dans la construction de cette cible de quelques microns d'épaisseur, de plusieurs centimètres carrés de surface, et qui doit supporter sans déformation des traitements thermiques dépassant 400°. La difficulté a paru telle, qu'en 1931, l'examinateur hollandais refusa l'octroi d'un brevet sous le motif « irréalisable ». L'expérience ne devait apporter un démenti qu'une quinzaine d'années après. Il y eut d'ailleurs d'autres problèmes à résoudre pour la fabrication de ces analyseurs, réalisés aux États-Unis et en Angleterre et universellement employés pour leur sensibilité, qui permet des prises de vues avec un éclairement de quelques lux.

CHIMIE MINÉRALE. — *Fusion au four solaire d'oxydes d'uranium de forte densité.* Note de MM. **Paul Lebeau**, **Marc Foëx**, **Étienne Cheylan** et **Marcel Chaigneau**.

L'un de nous [1] a montré que le bioxyde d'uranium UO_2 pouvait s'obtenir aisément par réduction dans l'hydrogène, à haute température, d'oxydes supérieurs. Par suite de sa haute densité, cet oxyde a été utilisé ces dernières années pour la confection de pastilles frittées pour barres de piles atomiques [2]. La densité apparente de ces pastilles est généralement inférieure à 10, bien que la densité théorique de UO_2 soit de l'ordre de 11.

---

[1] P. Lebeau, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1912, p. 847.

[2] J. A. Stohr, *Atomes*, 1949, p. 57.

Par ailleurs différentes études récentes ([3]), ([4]), ([5]), ([6]), ([7]) ont permis d'établir qu'il existe des oxydes d'uranium plus denses que UO_2, bien qu'ils contiennent plus d'oxygène que ce dernier. Il semblait donc intéressant, pour leur emploi éventuel dans une pile, de préparer de tels oxydes avec une densité apparente aussi voisine que possible de la densité théorique. On pouvait donc penser *a priori* que les densités les plus élevées se manifesteraient pour les produits fondus à la condition que la pression partielle d'oxygène nécessaire à leur stabilité de composition soit maintenue pendant la fusion. Un tel résultat semblait réalisable par l'emploi de la chaleur solaire qui permet l'obtention de hautes températures sans risque d'introduction d'impuretés et en présence d'une atmosphère bien déterminée.

Au moyen des fours solaires mis au point successivement aux laboratoires spécialisés de Meudon puis de Mont-Louis ([8]), ([9]), on peut opérer dans les conditions ci-dessous :

1° Traiter la substance dans une gouttière défilant sous le rayonnement;

2° Fondre le produit par alimentation continue;

3° Utiliser un four centrifuge métallique garni de l'oxyde à étudier;

4° Dans le cas d'une atmosphère autre que l'air (oxygène, vide), on se servira d'un ballon ou d'un tube de pyrex.

Ces différents procédés permettent de fondre la substance reposant sur elle-même et d'éviter ainsi toute contamination par un support étranger. Nous avons traité plusieurs oxydes d'uranium de composition initiale UO_2 et U_3O_8, en utilisant plus spécialement le four centrifuge. Ces oxydes absorbant bien le rayonnement solaire, sont rapidement portés à haute température, et donnent, en présence d'air, un produit fondant vers 2100° C.

On obtient ainsi avec un four de 2 kW des masses noires fondues de quelques centaines de grammes; de composition moyenne proche de U_3O_7 ou de U_4O_9 et d'une densité (mesurée au picnomètre), voisine de 11. Ces masses peuvent être broyées en grains de différentes dimensions, puis agglomérées sous une forme appropriée à l'usage envisagé.

Des oxydes de composition globale voisine préparés dans d'autres conditions, en particulier à plus basse température, présentent une densité apparente nettement inférieure à leur densité théorique.

([3]) P. Jolibois, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 1935.

([4]) A. Boule, R. Jary et M. Dominé-Bergès, *Comptes rendus*, 225, 1949, p. 214 et 233, 1951, p. 1281.

([5]) K. B. Alberman et J. S. Anderson, *J. Chem. Soc.*, 2, 1949, p. 303.

([6]) H. Hering et P. Perio, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 351.

([7]) R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson et R. A. Mc Donald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 99.

([8]) F. Trombe, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 353.

([9]) F. Trombe et M. Foëx, *IIIe Congrès d'Électrothermie*, 1953, p. 1201.

Jolibois a montré, en chauffant progressivement du bioxyde d'uranium à l'air, et en suivant le poids en fonction du temps, au moyen de la thermobalance Chevenard, que la fixation d'oxygène subit un temps d'arrêt entre 220 et 300° C, en fournissant une substance ayant une formule voisine de U_3O_7 (³) et une structure quadratique (⁴).

D'autres auteurs signalent l'existence d'une phase cubique β de type pseudo fluorine, de formule $UO_{2,19}$ (⁵) ou $UO_{2,25}$ (U_4O_9) (⁶) se formant au-dessus de 250° C (⁵) ou de 260° et, dans certains cas, de 500° (⁶) par traitement d'oxydes d'uranium placés en tubes scellés et présentant des compositions comprises entre UO_2 et U_3O_8. La phase β pouvant être accompagnée selon le cas d'une phase cubique (UO_2) ou d'une phase orthorhombique (U_3O_8).

D'après des essais effectués par Rundle, Baenziger, Wilson et Mc Donald (⁷) sur des oxydes traités à haute température, la solution cubique type fluorine s'étendrait jusqu'à la composition $UO_{2,25}$.

Les diagrammes de rayons X des produits que nous avons préparés, mettent en évidence l'existence d'une phase cubique. L'arête du cube a une dimension voisine de 5,426 KX proche de celle (5,427 KX) données (⁵), (⁶) pour les oxydes cubiques β; la densité calculée correspondante est d'environ 11,4.

En effectuant la fusion sous oxygène, les corps obtenus ont une composition se rapprochant de U_3O_8 et leur densité est sensiblement plus faible que celles que nous avons données précédemment.

En résumé, la fusion, à l'air, au four solaire, d'oxydes d'uranium de compositions initiales variées nous a fourni un produit de composition très voisine de U_3O_7, présentant une densité mesurée de l'ordre de 11.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur les luminosités en forme de croix produites par la détonation d'une cartouche d'explosif de section carrée.* Note de M. **Dimitri Riabouchinsky**.

Recherches expérimentales de Burlot et théorie de Demougin relatives à la formation de zones mortes en forme de croix selon les diagonales d'un emballage ou d'une cartouche d'explosif de section carrée qui détone. Expériences et explications d'Ahrens et de Muraour. Explication de l'auteur basée sur sa théorie d'un jet supersonique issu d'une tuyère de section carrée.

E. Burlot (¹), qui semble avoir été le premier à étudier expérimentalement le phénomène de l'apparition dans une détonation d'*angles morts* selon les diagonales d'un emballage de section carrée contenant l'explosif, mentionne qu'un phénomène analogue avait été déjà observé lors d'une explosion d'une poudrerie

(¹) *Mémorial de l'Artillerie Française*, 9, 1930, p. 789-957.

à Sevran-Livry en 1893 (²). P. Demougin (³) a développé une théorie de ce phénomène basée sur des considérations de réfraction et diffraction dans la propagation des ondes explosives.

Ahrens (⁴) a enregistré dans l'obscurité sur une plaque sensible une luminosité en forme de croix, produite par la détonation d'une cartouche explosive de section carrée. Ahrens admet que cette luminosité a pour origine les gaz de l'explosion déviés normalement aux faces de la cartouche. H. Muraour (⁵), en reproduisant la photographie d'Ahrens, conteste l'exactitude de cette interprétation paraissant être en contradiction avec les expériences qu'il avait effectuées en collaboration avec A. Michel-Lévy pour démontrer que les luminosités qui accompagnent la détonation des explosifs brisants ont pour origine principale l'onde de choc et non pas les produits de l'explosion, et il oppose à l'explication d'Ahrens la théorie précitée de Demougin.

Je tiens à exposer quelques résultats théoriques et expérimentaux qui semblent pouvoir mettre d'accord les deux explications, apparemment contradictoires, d'Ahrens et de Muraour. Les gerbes lumineuses formant une croix peuvent bien avoir pour origine les gaz projetés par l'explosion, qui, en butant contre l'air environnant, engendrent une onde de choc et, en se surchauffant, un surcroît de luminosité. A l'appui de cette remarque, je rappellerai mon expérience d'un jet gazeux supersonique, issu d'une tuyère de section carrée, butant contre un disque métallique et s'étalant en quatre gerbes orthogonales aux côtés de cette section carrée (⁶). La corrélation entre cette expérience et celle d'Ahrens me paraît manifeste et l'on peut voir la cause d'un pareil écoulement en forme de croix dans le fait que le gradient de la pression, et par conséquent celui de la densité, est nul dans le voisinage des arêtes rectilignes d'un jet gazeux de section carrée et devient maximum en valeur absolue le long des lignes médianes de ses surfaces latérales ondulées.

Pour démontrer qu'il en est effectivement ainsi, j'aurai recours aux équations définissant l'écoulement presque rectiligne dans un pareil jet, que j'avais obtenues dans la Note précitée (⁶). Après quelques transformations, on ramène ces équations à la forme

$$(1)\quad \begin{cases} x_1 = \varphi_1 - 4\sqrt{2}\,\alpha \sin\varphi'_1 \sin b\psi'_1 \sin b\psi'_2, & y_1 = \psi'_1 + 4\sqrt{2}\,\alpha b \cos\varphi'_1 \cos b\psi'_1 \sin b\psi'_2; \\ z_1 = \psi'_2 + 4\sqrt{2}\,\alpha b \cos\varphi'_1 \sin b\psi'_1 \cos b\psi'_2, & 2b^2 + 1 = M^2 = \dfrac{q_1^2}{c^2}; \end{cases}$$

$$(2)\quad p - p_1 = \rho_1 q_1^2\, 4\sqrt{2}\,\alpha \cos\varphi'_1 \sin b\psi'_1 \sin b\psi'_2.$$

(²) *Mémorial des Poudres*, 8, 2ᵉ partie, « Documents administratifs », 1893, p. 14.
(³) *Mémorial de l'Artillerie Française*, 9, 1930, p. 961-972.
(⁴) *Zeitschrift für das gesammte Schiess und Sprengstoff Wesen*, 38, 1943, p. 175.
(⁵) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1108.
(⁶) *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 62.

Les surfaces de courant $\psi'_1 = 0$, $\psi'_2 = 0$, $b\psi'_1 = \pi$, $b\psi'_2 = \pi$ sont, en raison de (2), des surfaces de pression $p = p_1$ et de vitesse $q = q_1$ constantes; les surfaces équipotentielles $\varphi'_1 = (2n+1)(\pi/2)$, $\pm n = 0, 1, 2, \ldots$, le sont également.

Les quatre côtés du jet étant symétriques par rapport à l'axe du jet, il suffira de calculer le gradient des pressions, par exemple sur la surface $b\psi'_1 = 0$. Il vient ainsi

$$(3) \qquad \frac{\partial p}{\partial b\psi'_1} = \rho_1 q_1^2 4\sqrt{2}\,\alpha \cos\varphi'_1 \sin b\psi'_2.$$

Ce gradient est nul sur les arêtes $b\psi'_2 = 0$ et $b\psi'_2 = \pi$ et devient maximum en valeur absolue le long de la ligne médiane $b\psi'_2 = (\pi/2)$. Le signe du gradient de pression (3) correspond à celui de y; il est donc positif ou négatif selon que le jet se contracte ou s'évase.

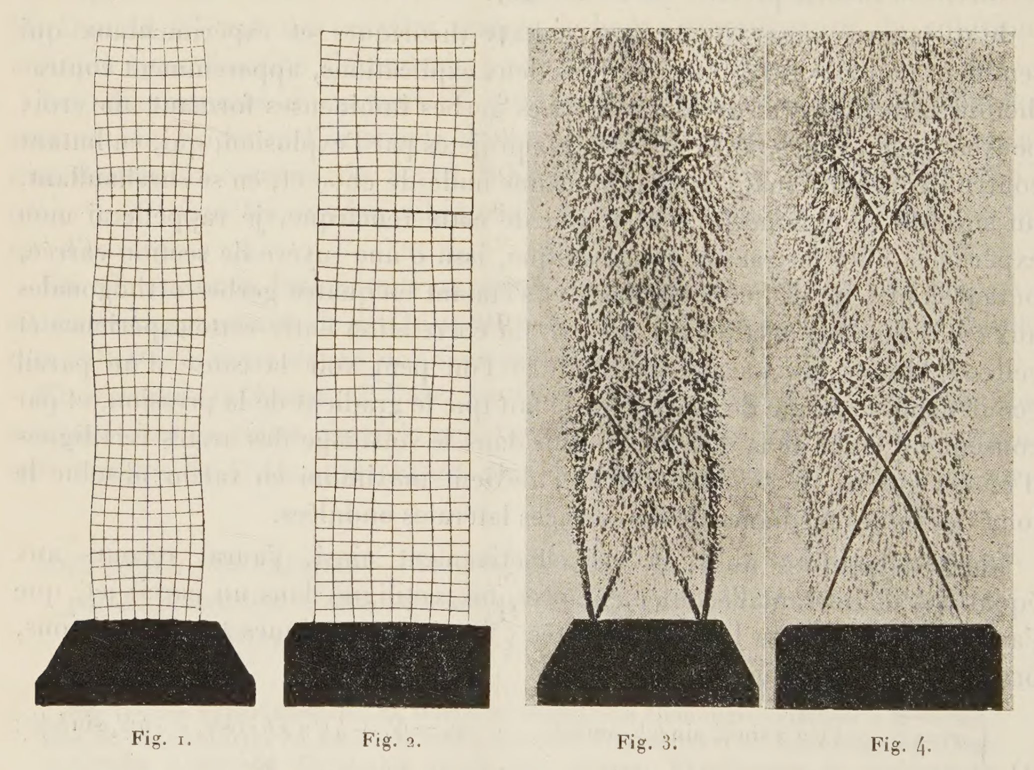


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

Les figures ci-contre permettent de comparer les lignes de courant dans les sections médiane (*fig.* 1) et diagonale (*fig* 2), calculées d'après les équations (1), aux écoulements dans les sections correspondantes (*fig.* 3 et 4), d'un jet réel enregistrés photographiquement par le procédé des ombres. Il résulte de cette comparaison que, dans la zone non turbulente au voisinage de l'orifice de la tuyère, la déviation de la lumière est fortement accusée sur les côtés du jet (*fig.* 3) et pratiquement nulle sur ses arêtes (*fig.* 4), en bon accord avec la théorie développée ci-dessus.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

Stanford University Publications. University Series. Library Studies. Volume I. *David Starr Jordan. A bibliography of his Writings*, 1871-1931. With a personal appreciation by Robert E. Swain. Compiled by Alice N. Hays.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la classification spectrale de RR Lyræ.*

Note de Mlle **Anne-Marie Fringant**, présentée par M. André Danjon.

Un certain nombre de spectres de RR Lyræ ont été obtenus par Mlle R. Canavaggia et M. V. Kourganoff à l'aide du petit spectrographe à châssis oscillant de l'Institut d'Astrophysique ([1]) fixé au foyer Cassegrain du télescope de 82 pouces de l'Observatoire Mc Donald. Ces spectres ont été pris à diverses époques du cycle de variation de RR Lyræ sans toutefois que la phase correspondant à chaque spectre ait été nettement définie. Chaque cliché comportait également quelques spectres de BD + 41°3352 comme étoile de comparaison.

Ces documents ont été utilisés pour essayer de déterminer la classe spectrale de RR Lyræ par la méthode récemment décrite par D. Chalonge et L. Divan ([2]), et en même temps pour définir les caractéristiques de son spectre continu.

Il était pour cela nécessaire d'étudier au préalable l'étoile de comparaison BD + 41°3352. Le spectre de cette étoile a donc été comparé, à l'aide du même spectrographe fixé au foyer du télescope de 80 cm de l'Observatoire de Haute-Provence, à celui de HD 11241 qui a été très bien étudié à l'Institut d'Astrophysique. Les valeurs suivantes ont été obtenues pour les grandeurs définissant le type spectral de BD + 41°3352 :

$$\lambda_1 = 3755, \qquad D = 0,516,$$

ce qui dans le graphique (λ_1, D) ([2]) donne pour cette étoile le type B9. Son gradient absolu dans la région bleue-violette est $\varphi_b = 1,18$ valeur un peu trop forte pour le type B 9 : l'étoile doit donc être légèrement rougie par absorption interstellaire.

([1]) A. Baillet, D. Chalonge et J. Cojan, *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 144.

([2]) *Ann. Astrophys.*, 15, 1952, p. 201.

Les spectres de RR Lyræ mentionnés plus haut ont alors été comparés à ceux de BD + 41°3352 et les colonnes 1, 2, 3 du tableau donnent les caractéristiques extrêmes ainsi déterminées pour les grandeurs λ_1, D et φ_b relatives à RR Lyræ : ces données définissent sensiblement les types extrêmes de RR Lyræ au cours de son cycle.

La colonne 4 contient les types correspondant aux valeurs de λ_1 et D ainsi déterminées.

λ_1.	D.	φ_b.	Type.	φ_{0b}.
3741	0,511	1,55	F 0 II	1,80
3739	0,261	2,05	F 8 II	2,25

On peut, d'autre part, fixer approximativement les valeurs φ_{0b} de φ_b qui correspondent aux types ainsi définis : on les obtient en admettant que pour un type spectral donné, φ_b est indépendant de la classe de luminosité : on voit que ces valeurs, qui sont inscrites dans la colonne 5 sont nettement plus élevées que celles (colonne 4) relatives à RR Lyræ. Le spectre continu de RR Lyræ diffère donc très nettement de celui des étoiles « normales » (c'est-à-dire des étoiles de la classification de Yerkes qui ont permis à D. Chalonge et L. Divan d'établir leur graphique λ_1, D). Cette différence ne peut être attribuée à l'absorption continue interstellaire puisque RR Lyræ apparaît comme « bleuie » et non comme « rougie » par rapport aux étoiles ayant mêmes valeurs de λ_1 et D : elle tient vraisemblablement au fait que les étoiles qui entrent dans la classification de Yerkes [et par suite dans les graphiques (λ_1, D)] appartiennent à la population I de Baade, alors que RR Lyræ est un membre très caractéristique de la population II. On ne peut donc attribuer à RR Lyræ les types de la colonne 4 du tableau I : aucun des types de la classification de Yerkes (ni des autres classifications faites jusqu'ici) ne lui convient.

CHRONOMÉTRIE. — *Synchronisation d'un balancier annulaire par pressions périodiques sur le spiral.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, transmise par M. Joseph Pérès.

1. Dans une précédente Note (1) j'ai montré comment, en partant de la forme quadratique qui représente l'énergie de déformation de l'arc de spiral piton-goupille et en utilisant les variables covariantes et contrevariantes pour relier les forces aux déplacements, on calculait la fonction perturbatrice provenant d'une goupille pressant périodiquement sur le spiral.

Un système balancier-spiral dont le moment d'inertie est J et la pulsation

(*) Séance du 6 juillet 1953.

(1) *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 141.

non perturbée ω, est soumis à des résistances passives se réduisant pratiquement à un couple de frottement constant $J\omega^2 f$, à un couple visqueux $J\omega\alpha\theta'$; l'entretien des oscillations est assuré par le couple moteur $J\omega^2\Gamma$ provenant d'un échappement caractérisé par ses angles d'impulsion i et de dégagement D. L'écart de fréquence entre le couple synchronisant de pulsation α et l'oscillateur est défini par la quantité η avec : $\omega^2 = \alpha^2(1+\eta)$.

2. Les *équations de synchronisation* sont avec ces notations et en reprenant pour le reste celles de la Note précédente :

$$2X = \eta y - \frac{\Gamma i D}{\pi y^2} + \frac{1}{2}\left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\left[\frac{\sigma y}{L} - \frac{\beta A}{H}\sin x\right] = 0,$$

$$2Y = -ay - \frac{4f}{\pi} + \frac{\beta A}{2H}\left(1 - \frac{EI}{\sigma V}\right)\cos x + \frac{2\Gamma i}{\pi y} = 0.$$

L'élimination du déphasage x entre ces deux équations fournit une équation du sixième degré en y qui définit l'amplitude du régime synchronisé en fonction des différents paramètres introduits. L'amplitude étant connue, le déphasage x est donné par sa tangente. Quant aux *conditions de stabilité* la première $(\partial X/\partial x) + y(\partial Y/\partial y) < 0$ est constamment vérifiée, la seconde

$$\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial Y}{\partial y} - \frac{\partial X}{\partial y}\frac{\partial Y}{\partial x} > 0$$

donne après élimination de x, une inégalité du sixième degré en y.

3. Étant donné la complication de ces expressions et l'abondance de paramètres il est impossible de discuter dans le cas le plus général. Seuls des calculs numériques sur un exemple particulier sont praticables et encore sont-ils laborieux. J'ai effectué tous les calculs numériques pour une montre de diamètre 39 mm dont les différentes caractéristiques sont bien connues. J'ai pu ainsi tracer, pour une amplitude de régime autonome donnée, les courbes représentant l'amplitude y en fonction de l'écart global de fréquence, et ce pour différentes valeurs assignées à l'amplitude A du déplacement de la goupille.

Les conclusions que j'ai tirées de ce réseau de courbes sont, étant donné la similitude entre les différents dispositifs régulateurs des divers calibres, certainement valables pour d'autres systèmes balancier-spiral que celui que j'ai examiné.

4. Avant tout pour assurer un régime synchrone stable, indépendamment des variations accidentelles de la fréquence du secteur, *on doit chercher à obtenir une faible amplitude lors de la marche indépendante et à accroître au maximum l'amplitude A du déplacement alternatif imposé à la goupille.*

En effet, soit une amplitude du déplacement de la goupille synchronisante de 0,04 mm (soit encore le centième du rayon extérieur du spiral), la plage de stabilité, qui est de l'ordre de 3 mn/jour lorsque l'amplitude autonome est de 115°, est réduite à 1 mn/jour lorsque l'amplitude du régime purement entretenu est de 270°. Cette dernière plage de stabilité est nettement insuffisante, étant

donné les variations inévitables de la fréquence du réseau de distribution. Choisissons donc l'amplitude de régime autonome de 115°, qui, bien que relativement faible, assure un fonctionnement régulier de l'échappement indépendamment des variations des couples moteur et résistants. Nous pouvons accroître notablement l'amplitude A du déplacement de la goupille; pour $A = 0,13$ mm l'amplitude du régime synchrone est, à la résonance, de 240° et la largeur de la plage de stabilité correspond à 12 mn/jour.

On peut encore augmenter A sans pour cela atteindre l'amplitude limite du balancier (environ 6π) imposée par l'échappement à ancre; par exemple pour $A = 0,2$ mm l'amplitude synchrone y est de 340° et la plage de stabilité atteint une valeur correspondant à 24 mn/jour de variation de marche entre l'oscillateur et le couple périodique, ce qui est plus que suffisant.

5. Les calculs qui viennent d'être résumés ont été effectués sur le mécanisme particulier que j'avais choisi, mais certains artifices permettent d'accroître, si besoin en est, la plage de stabilité. J'ai pu montrer que la *création ou l'accroissement d'un défaut d'isochronisme entraîne un élargissement notable de la plage de stabilité*. Par exemple on peut sans inconvénient choisir un angle de dégagement de 17° au lieu de 12°, le retard correspondant lors du régime entretenu sera compensé par l'avance constante due à la présence de la goupille.

En effet, la goupille introduit une avance constante et pour que l'appareil horaire synchronisé fonctionne au voisinage de la résonance, on doit donner à l'oscillateur un retard systématique. Lors d'un arrêt intempestif du couple synchronisant (panne de secteur) l'appareil horaire doit fonctionner avec toute la précision dont il est capable; le dispositif qui réalise la synchronisation doit donc être prévu de telle manière qu'en l'absence de courant synchronisant la goupille soit fixée dans une position telle que le retard systématique soit annulé. J'ai montré que cette position d'arrêt de la goupille doit être, sensiblement, celle pour laquelle le spiral non déformé est en contact mais sans pression.

ÉLECTRICITÉ. — *Résistance d'un contact imparfait entre deux métaux. Comparaison avec les résultats expérimentaux relatifs aux couches minces granulaires.* Note (*) de MM. **Nicolas Nifontoff** et **Marcel Perrot**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Les auteurs étudient, pour un contact imparfait entre deux métaux, les courbes $\log R = f(\log I)$ obtenues théoriquement dans le cas de l'effet tunnel et de l'effet thermoélectronique et les comparent aux courbes expérimentales relatives aux couches minces.

L'un de nous a étudié récemment [1] [2], la conductibilité électrique par effet

(*) Séance du 15 juillet 1953.

[1] N. Nifontoff, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 2486.

[2] N. Nifontoff, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 24.

tunnel et par effet thermoélectronique d'un contact imparfait entre deux métaux identiques.

1. Si l'on construit pour ces deux effets les courbes $\log R = f(\log I)$ pour différentes valeurs de la distance l entre les deux métaux et du travail d'extraction χ, on constate qu'elles sont identiques entre elles, à une translation près. On peut distinguer sur chacune de ces courbes (*fig.* 1) trois domaines : une branche (D) (pour de très faibles valeurs de I) asymptotique à la droite $\log R = \text{const.} = \log R_0$ et pratiquement confondue avec elle, une région inter-

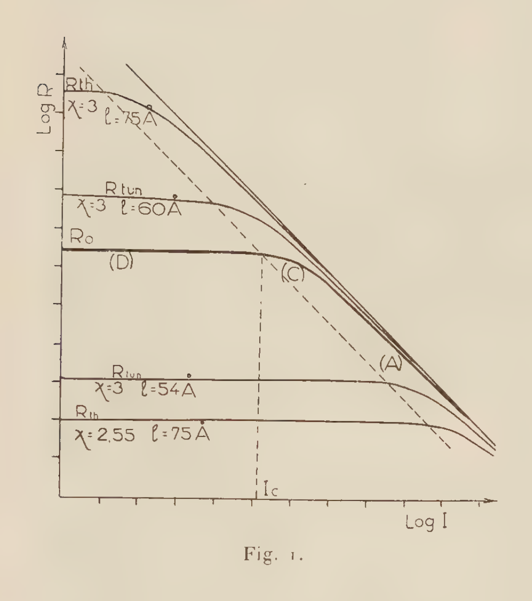


Fig. 1.

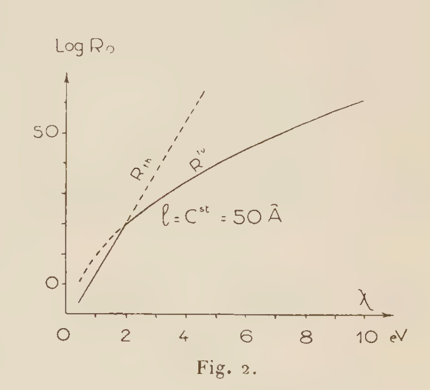


Fig. 2.

médiaire (C) et une branche (A) tendant asymptotiquement pour les grandes valeurs de I vers une droite de pente -1, pratiquement la même pour toutes les courbes. Pour l'effet thermoélectronique et avec des courants assez faibles (pour lesquels $V/l \ll 4e^2/l^2$, où V/l, champ électrique ; e, charge de l'électron), on a [2] :

$$I = \frac{2B \operatorname{sh} V}{2kT}, \qquad \text{avec} \quad B = AT^2 e^{-\frac{\chi - \frac{e^2}{l}}{kT}},$$

ce qui donne $R = 2kTI^{-1} \operatorname{arg\,sh} I/2B$. En posant $\mathcal{R} = BR/kT$, $\mathcal{I} = I/2B$, on a l'équation réduite simple $\mathcal{R} = \mathcal{I}^{-1} \operatorname{arg\,sh} \mathcal{I}$. Elle montre bien que dans ce cas les courbes $\log R = f(\log I)$ peuvent se déduire l'une de l'autre par simple translation. L'équation réduite serait beaucoup plus difficile à établir dans le cas des courants plus forts ou de l'effet tunnel. La position de chaque courbe est définie par la valeur de R_0. Les figures 2 et 3 nous donnent les variations de R_0 avec χ et l ; les courbes en trait plein correspondent à l'effet prépondérant.

2. Il est intéressant de rapprocher les résultats ci-dessus des courbes expéri-

mentales obtenues dans le cas des couches minces granulaires ([3]), ([4]), ([5]). Les courbes $\log(R) = f(\log I)$ sont de même forme que pour un contact unique mais leur pente a en chaque point de la région (c), est en général plus petite et varie peu aux grandes intensités. Le domaine (A) n'a pas été atteint expérimentalement. Appelons I_c la valeur de I pour laquelle la variation $\Delta R/R_0$ devient supérieure à une valeur donnée, par exemple 0,1 et mesurons pour différentes courbes les valeurs de a relatives par exemple à l'abscisse $I = 100\, I_c$. On trouve pour la courbe théorique $a = -0,85$; pour les couches minces de : Si ([3]), $a = -0,65$; Al ([3]), $-0,4 < a < -0,75$; Ag ([3]), $-0,3 < a < -0,6$; carbone ([4]), ([5]), $a \# -0,37$ ([6]).

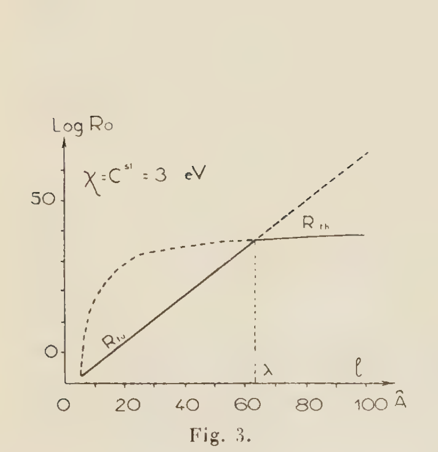


Fig. 3.

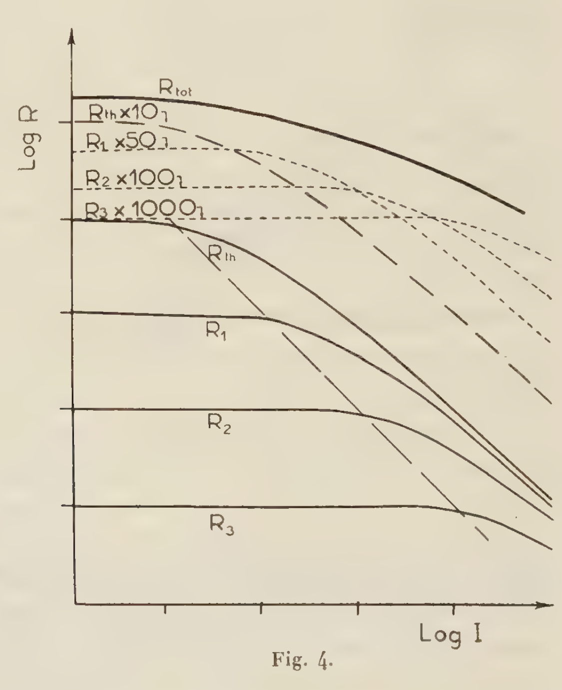


Fig. 4.

Une couche mince granulaire peut être considérée comme un groupement d'un grand nombre de contacts imparfaits entre grains constituant autant de résistances en série et en parallèle. La distance intergrains l variant d'un contact à l'autre, ceux-ci conduisent soit par effet tunnel (si $l < \lambda$) soit par effet thermoélectronique (si $l > \lambda$). La figure 3 montre que pour $l > \lambda$ la résistance R_{th} varie peu avec l. Considérons par exemple (*fig.* 4) un grou-

([3]) M. Perrot et J.-P. David, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1641.

([4]) A. Blanc-Lapierre, M. Perrot et N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 141.

([5]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1755.

([6]) On a également obtenu pour les cristaux détecteurs au silicium, conduisant, comme on l'admet, par effet thermoélectronique : $a = -0,73$, pour les deux sens du courant ([7]).

([7]) N. Nifontoff, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1117.

pement en série (le long d'une ligne de courant) de 10 contacts conduisant par effet thermoélectronique, de résistance R_{th}, et d'un certain nombre de contacts conduisant par effet tunnel, de résistance R_1, R_2, R_3 (les courbes en trait plein sont les courbes théoriques relatives à chacun de ces contacts pris isolément). Nous voyons que la courbe relative à la résistance totale aura dans la région C une pente d'autant plus faible que le nombre des contacts les moins résistants sera grand.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Sur l'obtention d'images électroniques de surfaces bombardées par des ions.* Note (*) de M. **Albert Septier**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Toute surface bombardée par des ions émet des particules de nature différente, en particulier des électrons secondaires. Le coefficient γ d'émission secondaire est de l'ordre de 1 pour des énergies supérieures à quelques milliers d'électrons-volts (1), mais diffère suivant la nature de la cible. On a sensiblement, pour les métaux : $1 \leq \gamma \leq 2$, pour des énergies de l'ordre de 10 keV.

Nous avons utilisé cette émission électronique secondaire pour obtenir une image électronique de la cible à faible grandissement, grâce à l'emploi d'un dispositif simple comportant :

— une source d'ions;

— un objectif à immersion classique décrit dans des Notes précédentes (2).

La source d'ions peut être de deux types : gazeuse ou solide.

Dans le premier cas, un faisceau d'électrons primaires ionise le gaz résiduel, dans une région voisine de l'axe du système optique, et les ions formés sont accélérés par la d. d. p. existant entre leur point de formation et la cathode cible. Nous avons utilisé le dispositif de la figure 1 : l'échantillon K à examiner est percé sur son pourtour de trous très fins tels que T_1 et T_2, et bombardé sur sa face supérieure par un faisceau électronique F. Les pinceaux ionisants F_1 et F_2 issus de T_1 et T_2, loin de l'axe optique Oz, convergent en C et peuvent être éliminés à la sortie de l'objectif par un diaphragme D. Les ions formés, en majorité en C, iront frapper le centre de K. Seul le faisceau électronique secondaire utile peut franchir D et va contribuer à la formation de l'image. La luminosité, pour un courant ionisant constant, varie avec la pression du gaz résiduel : une pression p de l'ordre de 10^{-4} mm de mercure semble la plus favorable.

Dans le second cas, un canon triode à ions est placé immédiatement sous l'anode de l'objectif. Les ions sont dans ce cas de nature connue, et d'énergie

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) G. Couchet, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 944.

(2) A. Septier, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1621.

connue, puisque accélérés sous toute la d.d.p. de fonctionnement, accrue de la tension auxiliaire appliquée au canon. La source d'ions S (*fig.* 2), de révolution, est constituée par un filament de tungstène en forme d'anneau, enrobé de β-spodumène synthétique, substance qui constitue une source d'ions Li^+ très intense lorsqu'elle est portée à une température de l'ordre de 1 000 à 1200° C ([3]).

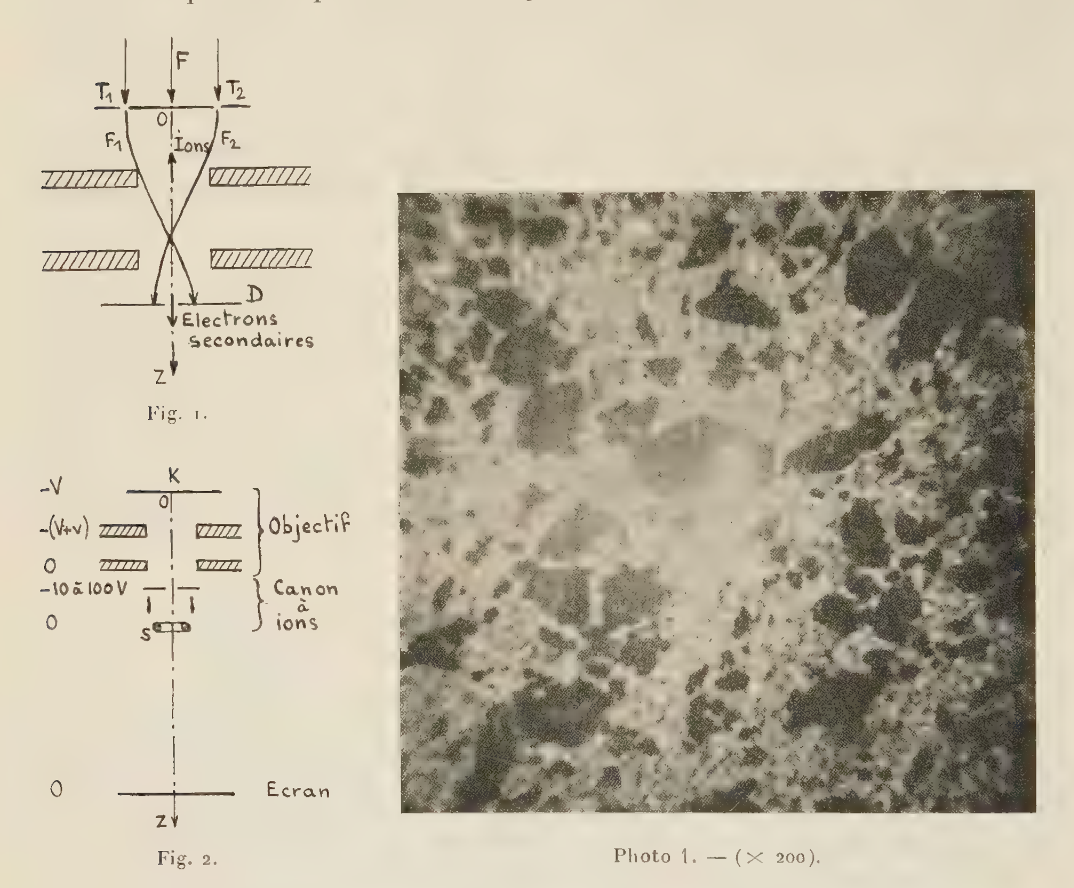


Fig. 1.

Fig. 2.

Photo 1. — (× 200).

De plus, l'objectif constitue un système focalisateur qui permet de concentrer les ions au centre de la cathode, grâce au réglage de l'énergie d'injection initiale des ions dans l'espace anodique. En effet, le calcul montre que les trajectoires ioniques issues de S, à une distance r_0 de l'axe, recoupent celui-ci une ou deux fois selon la valeur de la tension Φ_0 appliquée à l'anode du canon à ions. En réglant Φ_0 entre 10 et 100 V — pour une tension totale de fonctionnement de 10 kV — le second « cross-over » du faisceau ionique se forme sur K.

Résultats. — 1° La méthode permet d'obtenir à froid l'image de surfaces non justiciables du microscope à émission thermoélectronique. Mais l'expérience montre que pour un objet homogène, cristallisé ou non, l'émission est

([3]) G. Couchet, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1013.

uniforme : les seuls détails visibles sont dus exclusivement aux reliefs superficiels. Les plages cristallines d'orientation différente — qui donnent par émission thermoélectronique des images très contrastées — sont ici invisibles, sauf si les limites de grains sont en relief. Le coefficient d'émission secondaire varie en effet très peu avec l'orientation cristalline. Par contre, les échantillons hétérogènes donnent des images d'autant plus contrastées que le coefficient γ des divers constituants est plus différent; la photographie 1 montre l'aspect d'un matériau mixte formé d'alumine et de chrome ($G = 200$).

2° Le dispositif de la figure 1 se révèle plus maniable et donne des résultats équivalents sinon supérieurs, bien que les ions incidents aient des énergies d'impact très variables, et soient de nature différente (ions moléculaires gazeux). On pourrait penser que le spectre d'énergie des électrons secondaires est dans ce cas plus étendu, et par suite les images de qualité inférieure. Mais si l'on se réfère aux rares travaux sur ce sujet ([1]), et relatifs à des surfaces non dégazées, on s'aperçoit que pour des énergies ioniques comprises entre 1 et 10 keV, et des ions de nature très différente, l'énergie la plus probable des électrons secondaires $\overline{\Phi}_0$ est de l'ordre de 3 eV. Le pouvoir séparateur d'un microscope électronique à émission, proportionnel à $\overline{\Phi}_0$, est couramment de l'ordre de 200 mμ avec une émission thermoélectronique, et des valeurs de $\overline{\Phi}_0$ comprises entre 0,1 et 0,25 eV. Il ne pourra donc être ici abaissé en dessous de quelques microns. Notons ici que le spectre d'énergie des électrons secondaires émis par impact d'électrons est sensiblement identique.

OPTIQUE. — *Sur l'utilisation d'un microscope à grande distance frontale pour l'étude de jets pulvérisés.* Note (*) de MM. **Frank Ferrié**, **Raoul Eddi**, **Santosh Kumar Banerjea** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Dans une Note antérieure ([1]), un appareillage et le principe de son étalonnage pour l'étude de jets de liquides pulvérisés ont été décrits. Cet appareillage avait des « domaines de visibilité » relativement restreints (2,5 mm pour les gouttes de 67 μ) et permettait de dénombrer les gouttes à partir de 4 μ. Cependant, en raison de la faible distance frontale du microscope (11 mm) toute observation dans un jet en combustion était exclue. En outre, étant donné le nombre relativement peu élevé de gouttes observables sur chaque microphotographie, l'établissement d'histogrammes nécessitait la prise d'une dizaine de clichés en un même point du jet.

2. Afin d'y remédier, nous avons cherché à réaliser un dispositif ayant

(*) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) F. Ferrié et N. Manson, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2254.

une distance frontale plus grande et un « domaine de visibilité » plus étendu. Dans ce but, nous avons utilisé un objectif × 2,5 et un oculaire × 20 montés à 80 mm l'un de l'autre, le grossissement global × 30 étant finalement obtenu en disposant les plaques photographiques (9 × 12) à 70 cm de l'oculaire. Le montage ainsi réalisé avait une distance frontale de 114 mm et des « domaines de visibilité » [déterminés par la même méthode que précédemment ([1])] nettement plus étendus (*fig.* 1) (6,2 mm pour les gouttes

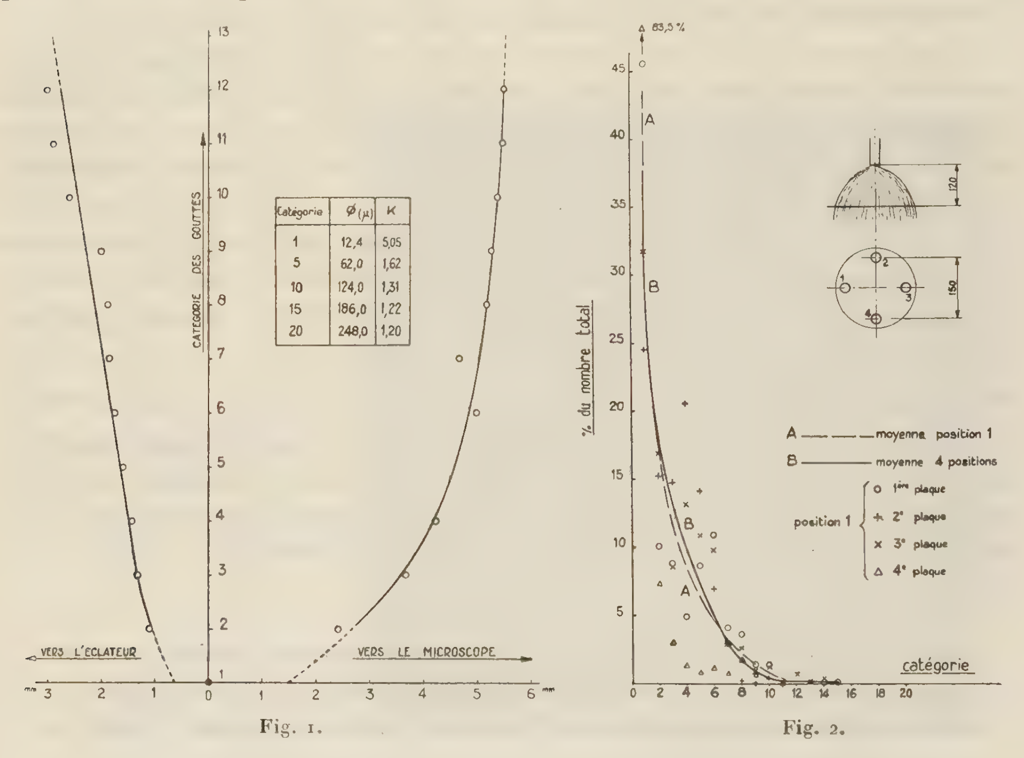


Fig. 1.

Fig. 2.

de 62 μ). En outre, la variation du diamètre de l'image de chaque catégorie de gouttes (de 12,4 en 12,4 μ) en fonction de leur distance par rapport au plan de mise au point s'est trouvé être éliminé et les « domaines de visibilité » définis avec une très bonne précision (erreur moyenne de l'ordre de ± 8 % contre ± 20 % avec le premier appareillage).

Le nombre de gouttes observables sur les microphotographies (chacune couvrant une surface dans le jet d'environ 10 mm²) atteint 150-200 dans le cas des jets les plus denses examinés par nous, ce qui permet l'établissement d'histogrammes relatifs à un volume unitaire de 100 mm³ (coefficient K de « remise au mille » variant de 5,05 à 1,20 pour les gouttes de 12,4 à 248 μ), avec 4-5 micro photographies seulement.

En revanche, le pouvoir de résolution du nouveau montage est nettement plus faible, les gouttes les plus petites discernables sur les microphotographies n'étant plus que de 12-15 μ.

3. A titre d'exemple, nous donnons sur la figure 2 les résultats obtenus avec un injecteur pour turbine à gaz alimenté en kérosène (débit 300 l/h) dont on a examiné la qualité de la pulvérisation en quatre points répartis sur un cercle de 160 mm de diamètre dans un plan distant de 120 mm de la tête de l'injecteur. Les points indiquent la répartition d'après quatre microphotographies prises au point I, la courbe A est la moyenne de ces dernières et la courbe B la moyenne de toutes les microphotographies prises (4 × 4).

4. Le nouvel appareillage a été également utilisé pour aborder l'étude d'un jet de gas-oil allumé produit par un brûleur à pulvérisation pneumatique ([1]). La synchronisation entre l'éclateur et un obturateur au 10^{-2} de seconde permet d'obtenir des micrographies comparables au point de vue du contraste à celle dans le jet non enflammé, la lumière émise par la flamme n'impressionnant pratiquement pas la plaque. Cependant, le front de flamme n'étant stable qu'en moyenne, l'étude de la structure du jet dans son voisinage immédiat, n'a pas encore donné de résultats sûrs.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Fluorescence de l'acénaphtène cristallisé à 20° C.* Note (*) de M. **Paul Pesteil**, présentée par M. Jean Cabannes.

L'analyse, en lumière polarisée, de la fluorescence d'un monocristal de naphtalène a permis de montrer que le dipôle est, en gros, parallèle à la largeur M de la molécule ([1]). Cependant, en examinant de plus près la polarisation des bandes, j'ai été conduit à penser que certaines d'entre elles ont une composante parallèle à la longueur L; parmi les dix bandes étudiées, que j'avais appelées *a*, *b*, ..., *j*, les bandes *a*, *b*, *e*, *h* seules correspondaient à une transition parallèle à M.

Afin de m'assurer de la réalité de ces résultats, j'ai choisi d'étudier la fluorescence de l'acénaphtène, qui est un naphtalène éthylé. La position du radical $-CH_2-CH_2-$ doit provoquer un déplacement bathochrome des bandes M et laisser inchangées, les bandes L. Cette prévision peut, en principe, être vérifiée sur le spectre de fluorescence d'une solution d'acénaphtène, mais la largeur des bandes et leur chevauchement risquent de rendre vain tout essai d'interprétation. L'orientation des molécules dans un champ cristallin permet de faire, sans ambiguïté, la part de chacune des transitions possibles.

La structure du cristal d'acénaphtène a été longtemps discutée. Les données les plus récentes, celles de Kitajgorodskij ([2]), sont les seules à retenir car elles

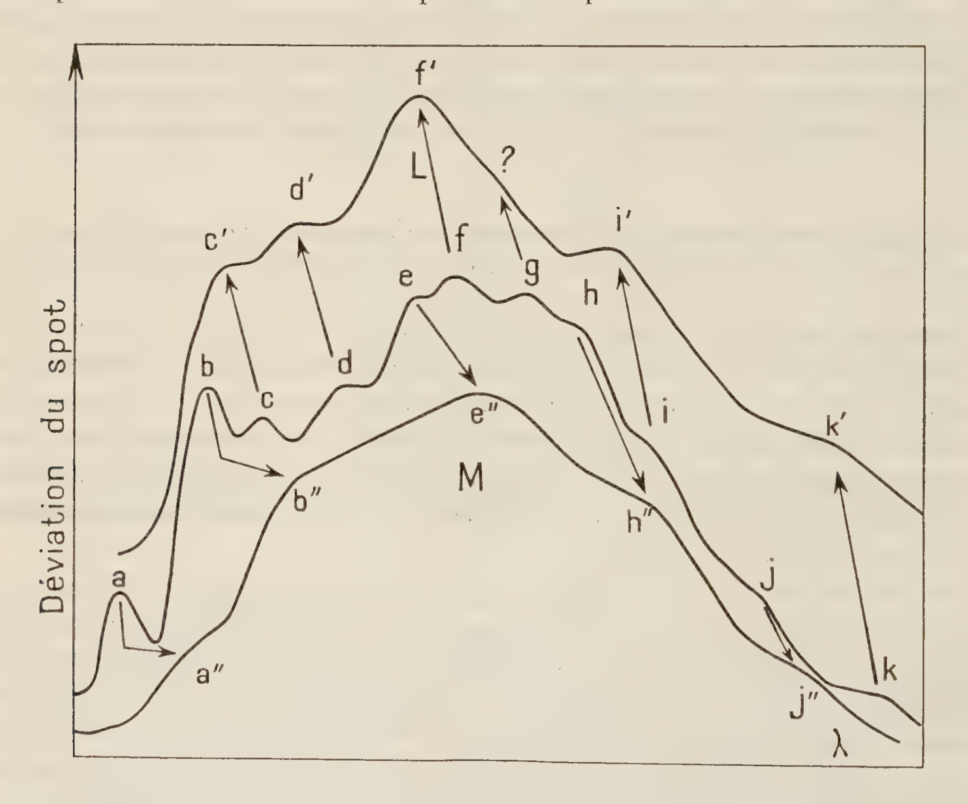
(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 150.

([2]) *Žur. fiz. Khim.*, **23**, 1949, p. 1036-1057.

expliquent convenablement les polarisations des vibrations externes de la molécule, obtenues par M. J. P. Mathieu et M. et Mme Écollan; ces résultats seront publiés prochainement.

La maille appartient au groupe C_{2v}^{2}(P*cm*) et contient quatre molécules groupées en deux paires indépendantes. Si l'on appelle M la direction de la liaison C—C commune aux deux noyaux benzéniques et L la direction qui lui est perpendiculaire dans le plan de la molécule, les résultats de Kitajgorodskij montrent que, pour la première paire, M_1 et L_1 sont respectivement parallèles aux axes cristallographiques *a* et *b* et que, pour la deuxième paire, L_2 est parallèle à *b* et M_2 fait un angle de 27° avec *c*. On voit facilement que cette orientation des molécules est très favorable à une séparation complète des deux spectres correspondant à des vibrations respectivement parallèles à L et à M.



Je reproduis les deux microphotogrammes correspondant aux vibrations parallèles à L et à M, et j'ai placé entre eux un microphotogramme du spectre de fluorescence du naphtalène; on voit que :

1° Les deux spectres L et M sont très différents.

2° On retrouve dans M les bandes *a*, *b*, *e*, *h* du naphtalène élargies et déplacées de 60 Å environ vers les faibles énergies.

3° Les bandes parallèles à L correspondent aux bandes *c*, *d*, *f*, *g*, *i* du naphtalène. Elles sont légèrement déplacées vers les courtes longueurs d'onde.

Bandes	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.	j.
L.	–	–	3252	3312	–	3412	?	–	3596	–
Naphtalène	3186	3240	3285	3338	3390	3440	3505	3542	3605	3690
M.	3250	3300	–	–	3456	–	–	3606	–	3754

Ces résultats auraient été difficiles à obtenir avec des solutions liquides ou solides ou bien avec la vapeur, à cause de l'impossibilité de séparer complètement des spectres émis par la même molécule et correspondant à deux transitions orthogonales et d'énergies voisines.

Nous avons entrepris, M. M. Barbaron et moi-même, l'étude de l'acénaphtène à 4°K. La résolution des bandes en raies fines permet de mieux comprendre la structure vibrationnelle et de localiser la transition électronique pure. Cette étude fera l'objet d'une prochaine publication.

SPECTROSCOPIE. — *Les bandes d'absorption* (OH) *du phénol entre* 1100 *et* 1400 cm^{-1}. Note (*) de M. **Pierre Barchewitz**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans la région de 3 μ, sont situées les bandes d'absorption fondamentales dues à la vibration de valence du groupement oxhydrile (OH). La position et l'intensité de ces bandes dépendent du degré d'association des molécules. On observe vers 3 600 cm^{-1} une bande fine caractéristique de l'existence de groupements oxhydriles de molécules non associées, et vers 3 350 cm^{-1} une bande d'absorption très large et de structure complexe, due au contraire aux molécules associées.

Les bandes d'absorption correspondant aux fréquences de déformation (OH) et situées entre 1100 et 1400 cm^{-1} sont beaucoup moins connues (1). Nous avons étudié l'absorption du phénol à l'état pur et en solution dans le tétrachlorure de carbone, à des concentrations de plus en plus faibles, au moyen d'un spectrographe Perkin-Elmer à simple faisceau.

Les mesures d'absorption sont peu précises par suite de l'existence des bandes d'absorption propres du solvant et de la vapeur d'eau atmosphérique.

Dans le spectre du phénol à l'état pur ou en solution à forte concentration, on observe deux bandes d'absorption relativement larges situées au voisinage de 1370 cm^{-1} (7,30 μ) et 1230 cm^{-1} (8,10 μ).

Pour des solutions très diluées, les deux bandes précédentes disparaissent

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) F. A. Smith et E. C. Creitz, *J. Research. Nat. Bur. Standards*, **46**, 1951, p. 145; Communication de A. V. Stuart et G. B. Sutherland au Congrès de Spectroscopie, Paris, 1953.

totalement et on voit apparaître deux nouvelles bandes relativement fines situées respectivement à 1340 cm^{-1} (7,46 μ) et 1175 cm^{-1} (8,49 μ).

Contrairement aux résultats obtenus dans la région de 3 000 cm^{-1}, les bandes fines observées que l'on attribue à des vibrations de déformation (OH) de molécules non associées sont déplacées vers les basses fréquences par rapport aux bandes (OH) larges qui caractérisent les molécules associées.

L'existence de plusieurs bandes (OH) de déformation correspond aux diverses possibilités de déformation du groupement (OH) par rapport aux éléments de symétrie de la molécule.

Nous avons également étudié le spectre d'absorption du dibutyle tertiaire paracrésol à l'état solide qui possède une fonction oxhydrile caractérisée par une bande (OH) libre très intense à 3730 cm^{-1} (2,679 μ); aucune bande (OH) associée n'est observable pour ce composé dans la région de 3 μ. Au contraire, au voisinage de 1300 cm^{-1}, on observe une bande qui se déplace vers les courtes longueurs d'onde et dont l'intensité croît quand la concentration diminue, cette bande pourrait être attribuée à une vibration (OH) de déformation.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Étude, à l'aide de la thermobalance et du spectre d'absorption infrarouge, du sulfate de calcium anhydre, hydraté et deutéré.* Note de Mlle **Claude Pain**, MM. **Clément Duval** et **Jean Lecomte**, transmise par M. Jean Cabannes.

Les spectres d'absorption infrarouges (entre 2100 et 3600 cm^{-1} environ), de sulfates de calcium, anhydre, hydraté ou deutéré, étudiés à l'état de poudre, fournissent des distinctions analytiques au moyen de bandes caractéristiques, soit du groupement SO_4, soit des molécules H_2O ou D_2O.

Nous avons enregistré, entre 2 100 et 3 600 cm^{-1} environ, à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 12 C, équipé avec un prisme de fluorure de lithium, les spectres d'absorption infrarouges relatifs aux corps suivants :

1. Gypse à l'état de lamelle;
2. Gypse à l'état de poudre;
3. Sulfate de calcium dihydraté artificiel;
4. Sulfate de calcium dideutéré;
5. Sulfate de calcium semi-hydraté;
6. Sulfate de calcium semi-deutéré;
7. Sulfate de calcium mixte de formule $CaSO_4 . 1/2 D_2O . 3/2 H_2O$;
8. Sulfate de calcium anhydre, porté à 300°;
9. Sulfate de calcium anhydre, porté à 800°;
10. Sulfate de calcium anhydre, porté à 1005°;
11. Anhydrite naturelle.

Ces composés, sauf le numéro 1, ont été étudiés à l'état de poudre sèche ou humectée d'hexachlorobutadiène, entre lamelles de chlorure de sodium, suivant la technique habituelle.

Afin de partir de produits bien définis, nous avons obtenu le semi-hydrate $CaSO_4.1/2H_2O$ en chauffant le dihydrate artificiel dans la thermobalance à plume de Chevenard, en atmosphère saturée de vapeur d'eau, tout en inscrivant la courbe de thermolyse et s'arrêtant à 150°, milieu du palier horizontal correspondant. Le dideutérate $CaSO_4.2D_2O$ provenant du traitement par l'eau lourde de titre supérieur à 99 %, en caisson étanche, du sulfate de calcium anhydrisé à 300° seulement, a été de même thermolysé en atmosphère saturée d'eau lourde, de façon à obtenir le deutéro-plâtre à 154-155°, sous la pression atmosphérique. Ce dernier, gâché avec de l'eau distillée légère, permet d'obtenir le composé mixte numéro 7.

La composition de tous ces corps a été rigoureusement contrôlée par analyse chimique.

Les maxima mesurés se rangent dans deux régions principales d'absorption A et B, figurées dans le tableau ci-dessous.

	Région A (cm^{-1}).	Région B (cm^{-1}).
1....	2122 (F), [2199 (m), 2238 (f)]	3244 (f), 3334 (f), 3491 (F), 3580 (f)
2....	2113 (m), [2203 (m), 2245 (tf)]	3240 (f), 3340 (f), 3405 (F), 3542 (F)
3....	2114 (aF), 2213 (aF)	3340 (f), 3402 (TF), 3533 (TF)
4....	[2110 (F), 2116 (f)], 2189 (f)	2241 (f), 2271 (f), 2407 (f), 2456 (f), 2514 (TF), 2590 (F), 3402 (F), 3496 (F)
5....	2089 (aF), 2128 (aF), 2208 (m), 2260 (m)	3207 (f), 3551 (TF), 3584 (TF)
6....	2090 (aF), 2130 (aF), 2208 (f), 2266 (f)	2538 (TF), 2634 (TF), 2681 (TF), 3551 (TF), 3589 (TF)
7....	2110 (m), 2203 (m)	2852 (aF), 2920 (aF), 3240 (m), 3400 (TF), 3533 (TF)
8....	2090 (m), 2128 (m), 2212 (f)	3417 (f), 3551 (F), 3607 (TF)
9....	[2130 (F), 2140 (f)], 2236 (m)	3400 (f)
10....	2122 (F), 2134 (f), 2236 (aF)	3098 (tf), 3152 (tf), 3250 (tf), 3371 (tf)
11....	[2130 (F), 2138 (f)], 2236 (f)	3402 (f)

En ce qui concerne la région B, on peut remarquer que malgré toutes les précautions prises (manipulation, confection des cuves en caisson étanche), certains corps « anhydres » présentent néanmoins des bandes de l'eau ordinaire (sulfate à 800°, sulfate à 1005°, anhydrite). Les dérivés deutérés 4 et 6 possèdent aussi et d'une façon marquée, les bandes de l'eau légère.

On notera que les bandes fortes de la région B, caractéristiques de H_2O et de D_2O, ne sont pas à la même place suivant qu'il s'agit des corps à 2 H_2O ou 2 D_2O, d'une part et 1/2 H_2O ou 1/2 D_2O d'autre part.

Dans le cas du composé mixte (7), les maxima relatifs à D_2O comme à H_2O se rapprochent des positions caractéristiques des dihydrate et dideutérate et

non pas des semi-hydrate et semi-deutérate. Enfin, dans ce dernier corps, l'existence de trois bandes entre 2598 et 2681 cm^{-1} fait penser à l'existence de molécules d'eau semi-lourde HOD.

Le sulfate de calcium (n° 8) issu du plâtre, malgré son chauffage à 300°, donne un spectre indiquant nettement la présence de molécules d'eau à des positions voisines de celles du semi-hydrate, mais, croyons-nous, en très faible quantité, car la courbe de thermolyse montre, à 300°, un palier horizontal laissant supposer que la déshydratation est totalement terminée.

Passons maintenant à la région A. Bien que l'eau y présente une région d'absorption (variant entre 2100 et 2200 cm^{-1} environ, suivant la température), il semble bien que les maxima soient produits, en grande partie, par le groupement SO_4. L'anhydrite (11), comme les sulfates chauffés (9 et 10), présente une bande forte et une bande faible dans le voisinage de 2120-2130 cm^{-1} et une autre forte ou moyenne vers 2236 cm^{-1}. Les corps à 2 H_2O et 2 D_2O fournissent vers 2120-2130 cm^{-1} des spectres analogues aux précédents; mais l'on observe un déplacement vers 2210 cm^{-1} de la bande signalée vers 2236 cm^{-1}; le composé à 2 D_2O donne trois autres bandes faibles de nature encore inconnue. Les corps à 1/2 H_2O et 1/2 D_2O se distinguent des précédents avec deux bandes d'intensité moyenne vers 2090 et 2130 cm^{-1} et une autre faible vers 2210 cm^{-1}.

Ce travail s'intègre dans une étude générale relative à la constitution de l'eau dans les cristaux et nous nous proposons de revenir sur la question particulière des sulfates de calcium, non seulement, pour les régions citées, mais encore pour la partie du spectre comprise entre 6 et 15 μ pour laquelle les enregistrements ont déjà été effectués.

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *L'amortissement des oscillations bétatroniques dans le cosmotron.* Note de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre que l'accélération des particules dans un cosmotron à forte convergence a pour effet d'amortir les oscillations bétatroniques : leur amplitude varie, dans le cas d'un champ magnétique linéaire, comme $1/\sqrt{mv_\varphi}$, inverse de la racine carrée du moment angulaire [1].

1. L'intégration rigoureuse des équations qui régissent le mouvement des particules accélérées dans un synchrotron à forte convergence [2] semble difficile. Il est cependant possible de déterminer l'évolution des oscillations bétatroniques au cours d'un cycle accélérateur soit en appliquant les théorèmes

---

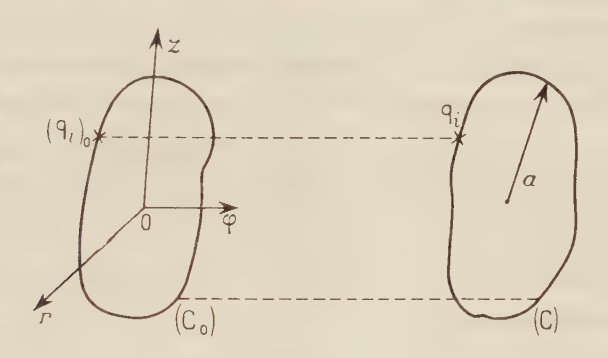
[1] Ce résultat a été obtenu dans un cas particulier par J. S. Bell (*Basic Algebra of the strong focussing System*, janvier 1953), mais son raisonnement suscite des objections.

[2] Courant, Livingston et Snyder, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 1190.

d'invariance adiabatique à des équations approchées du mouvement dues à Sigurgeirsson ([3]), soit plus généralement et plus simplement à l'aide d'un invariant intégral introduit par Poincaré ([4]).

A cet effet, considérons un ensemble de particules, soumises à l'accélération, dont les positions $(q_i)_0$ à un instant t_0 se situent sur un contour fermé (C_0), et dont les moments associés sont $(p_i)_0$. [On a $\vec{p} = m(\vec{dq}/dt) + e(\vec{A}/c)$, où $\vec{A}$ est le potentiel-vecteur du champ électromagnétique accélérateur]. A un instant postérieur t, ces particules occupent des positions q_i sur une courbe fermée (C) et ont des moments p_i. Les équations du mouvement de ces particules étant mises sous la forme d'Hamilton, le théorème de Poincaré permet d'en déduire que

$$\oint_{(C)} \vec{p}\,\vec{dq} = \sum \oint_{(C)} p_i\,dq_i = \sum_i \oint_{(C_0)} (p_i)_0\,(dq_i)_0 = \text{const.} \tag{1}$$



2. Dans notre synchrotron, nous supposons les stabilités betatronique et synchrotronique réalisées. Nous pouvons alors distinguer dans le faisceau de particules accélérées un ensemble d'entre elles dont les oscillations synchrotroniques sont identiques, c'est-à-dire qui, à chaque instant, ont même phase par rapport à la particule synchrone. De telles particules ont même vitesse angulaire ω, et les courbes (C) qui leur sont relatives restent toujours contenues dans des plans méridiens (r, z) du synchrotron. Le potentiel-vecteur $\vec{A}$ n'ayant qu'une composante azimutale A_φ, la relation de Poincaré (1), en coordonnées cylindriques $(r\varphi z)$ prendra la forme

$$\oint_{(C)} \vec{p}\,\vec{dq} = \oint_{(C)} p_r\,dr + p_z\,dz = \oint_{(C)} \vec{\pi}\,\vec{dq} = \text{const.},$$

$\vec{\pi}$ étant la composante méridienne du moment $\vec{p}$. Ceci s'écrit, par analogie avec

([3]) *Rapport au C. E. R. N.*, n° 3, mai 1953.

([4]) *Acta Math.*, 13, 1890.

le théorème de la moyenne

$$\oint_{(C)} \vec{\pi}\, d\vec{q} = \pi(C)\,\mathrm{L}(C) = \text{const.}, \tag{2}$$

L(C) étant la longueur du contour (C) et $\pi(C)$ une certaine valeur moyenne de $|\vec{\pi}|$ le long de (C). L'origine O étant prise au centre de la chambre à vide, et $a(C)$ représentant l'amplitude maxima des oscillations betatroniques dans le plan de (C) [c'est-à-dire le plus grand rayon vecteur de (C)] on aura $\mathrm{L}(C) = k(C)a(C)$, $k(C)$ étant fonction de la forme du contour (C). Si nous prenons alors la moyenne de (2) sur plusieurs oscillations betatroniques, il vient :

$$\overline{\pi(C)\,\mathrm{L}(C)} = k\,\bar{\pi}\,\bar{a} = \text{const.}, \tag{3}$$

$\bar{\pi}$ et $\bar{a}$ désignant les valeurs moyennes de $\pi(C)$ et $a(C)$ obtenues en suivant plusieurs oscillations.

La relation (3) montre que, en général, les oscillations betatroniques sont amorties, et fournit sensiblement la loi d'évolution de l'amplitude maxima moyenne $\bar{a}$ de ces oscillations. Au cas où le champ magnétique $\vec{\mathrm{H}} = \mathrm{rot}\,\vec{\mathrm{A}}$ est de variation radiale linéaire dans le plan médian du synchrotron, le nombre des festons betatroniques par révolution ne dépendant ni de $\bar{a}$, ni de la vitesse angulaire ω des particules, on trouve que $\bar{\pi}$ est proportionnel à m, $\bar{a}$ et ω et (3) donne la loi d'amortissement

$$a \sim \frac{1}{\sqrt{m v_{\varphi}}} \tag{4}$$

déjà déduite par Kerst et Serber pour le betatron ([5]). Le raisonnement qui précède est aussi bien valable pour le cosmotron classique que pour celui à forte convergence de Courant. L'amortissement des oscillations y apparaît comme un fait général lié à l'accélération des particules indépendamment du mode employé et qui subsiste même si le champ $\vec{\mathrm{H}}$ n'est pas strictement linéaire. De plus, il est prouvé aussi que dans la mesure où la stabilité betatronique demeure assurée, les différents défauts mécaniques et magnétiques du cosmotron de Courant ([6]) n'altèrent la loi d'amortissement (4) que dans une faible mesure.

([5]) Kerst et Serber, *Phys Rev.*, **60**, 1941, p. 53; m est la masse relativiste, v_{φ} la vitesse sur $\vec{\varphi}$.

([6]) Seiden, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1145 et 1657.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale de la double ionisation de la couche* K *du* Mn^{55} *lors de la désintégration du* Fe^{55} *par capture* K. Note de M. **Georges Charpak**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Au moyen de deux compteurs proportionnels 2π en coïncidence nous avons mesuré la fréquence du phénomène d'excitation ou d'éjection de l'électron résiduel de la couche K du Mn^{55}, à la suite de la capture K du Fe^{55}. Nous obtenons la valeur $(3,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$, en bon accord avec la théorie.

Depuis les premiers travaux théoriques de Migdal et Feinberg (¹) plusieurs autres auteurs ont calculé l'effet de la perturbation apportée au cortège électronique de l'atome par suite de l'émission ou de la capture par le noyau d'une particule chargée (²).

La mise en évidence du phénomène est difficile dans le cas des émetteurs β à cause des effets secondaires des électrons. Le Fe^{55} présente des conditions favorables pour l'étude du phénomène. Ce noyau se désintègre par capture électronique pure pour aboutir au niveau fondamental du Mn^{55}. La capture K est suivie de l'émission des raies K du Mn^{55} ou des électrons Auger correspondants d'énergie voisine de 6 keV. Les rayonnements émis simultanément ont une énergie inférieure à 0,65 keV. Il sera donc aisé avec un compteur proportionnel de discriminer l'énergie de façon à ne détecter que les phénomènes liés au réarrangement de la couche K.

Le phénomène que nous voulons étudier se traduira par l'émission simultanée de deux rayons X en électrons, d'énergie voisine de 6 keV. De plus, les électrons éjectés seront répartis suivant un spectre continu dont une fraction aura une énergie supérieure à 6 keV.

Les compteurs utilisés ont été décrits dans un travail précédent (³). Le dispositif comprend deux compteurs demi-cylindriques, accolés suivant un plan épais. Dans ce plan se trouve ménagée une ouverture circulaire de diamètre 15 mm. Sur cette ouverture se trouve tendue une feuille d'aluminium d'épaisseur variable A_1 sur laquelle est déposée la source. Celle-ci se trouve soit directement au contact de l'atmosphère du compteur, permettant ainsi de compter les électrons mous, soit couverte d'une feuille mince d'aluminium d'épaisseur A_2; chaque compteur est vu de la source sous un angle solide 2π. Les compteurs sont remplis à 73 cm d'argon et 2 cm de CO_2. Ils fonctionnent en compteurs proportionnels. Les impulsions sont envoyées par deux canaux amplificateurs

(¹) A. Migdal, *J. Phys. U. R. S. S.*, **4**, 1941, p. 449; E. L. Feenberg, *J. Phys. U. R. S. S.*, **4**, 1941, p. 424.

(²) Bibliographie complète dans Mme Benoist-Gueutal, *Thèse*, Paris, 1952; Levinger, *Phys. Rev.*, **90**, n° 1, p. 11-25.

(³) F. Suzor et G. Charpak, *J. Phys. et Rad.*, **13**, n° 1, p. 1.

de bande passante 10 mégacycles, dans un sélecteur de coïncidences de temps de résolution $2,5.10^{-7}$ sec. Un retard variable peut être appliqué à l'un des canaux. Ces appareils ont été mis à notre disposition par M. Michel Langevin.

En principe il suffirait d'étudier les coïncidences entre les deux compteurs en discriminant de façon à ne pas compter les phénomènes liés au réarrangement de la couche L. La difficulté est plus grande. Le photon de 5,9 keV éjecte un photoélectron *k* dans l'argon, d'énergie 2,7 keV. Lors du réarrangemeut de la couche K de l'argon il peut y avoir émission d'un photon de 2,9 keV qui passe à travers la paroi d'aluminium et est absorbé dans le deuxième compteur. On a ainsi des coïncidences parasites entre deux phénomènes d'énergie voisine de 3 keV. La largeur de la raie de 6 keV étant de 50 % à mi-hauteur, la discrimination doit être plus précise. Notons toutefois qu'il suffit qu'un seul des compteurs ne puisse pas compter de rayons d'énergie inférieure à 2,9 keV pour que ces coïncidences soient impossibles. Elles peuvent également être éliminées en augmentant l'épaisseur d'aluminium séparant les deux compteurs, le rapport des coefficients d'absorption dans l'aluminium des raies K de l'argon et du fer étant 8, on peut éliminer un des rayonnements sans éliminer l'autre.

Le tableau présente les mesures effectuées dans les diverses conditions où nous pensons avoir rendu négligeable ce phénomène parasite.

	Écrans d'aluminium mg/cm².		Taux de comptage c/m.		Seuils d'énergie KeV.		Coïncidences c/m.		Fréquence du phénomène $\alpha.10^4$.
	A_1.	A_2.	N_1.	N_2.	E_1.	E_2.	Instant.	Retardées.	
(*a*)......	2 sources indépend.		114 000	82 000	3	3	$81,5 \pm 1,9$	$81,0 \pm 1,6$	
(*b*)......	0,8	0,8	95 000	120 000	3,8	4,5	$104 \pm 2,6$	$103 \pm 3,6$	1 ± 4
(*d*).....	1,6	1,6	76 800	78 400	3	2	$57,6 \pm 1,5$	$54,8 \pm 1,5$	$4,3 \pm 3,3$
(*f*).....	11,6	0	14 500	200 000	2	2	$27,2 \pm 0,6$	$25,4 \pm 0,7$	$4,5 \pm 2,5$
(*g*).....	6,6	0	32 000	200 000	2	2	$62,4 \pm 1$	$57,1 \pm 1,3$	$3,3 \pm 1,7$
(*h*).....	1,6	0	350 000	100 000	2	8	268 ± 4	262 ± 4	5 ± 5

Les valeurs de coïncidences indiquées ont été corrigées du mouvement propre.

A partir du nombre de coïncidences mesuré nous calculons α en supposant que les coïncidences sont dues au phénomène de double ionisation de la couche K, que la répartition entre électrons éjectés de l'atome et ceux excités à un niveau lié se fait conformément à la théorie [4], et en tenant compte de la probabilité de détection des divers rayonnements. La valeur de α ne dépend pas de façon sensible de ces hypothèses. La moyenne pondérée des mesures (*b*).(*d*) (*f*) (*g*) (*h*) donne

$$\alpha_{exp} = (3,8 \pm 1,7).10^{-4}.$$

(4) PRIMAKOFF et PORTER, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 930.

Nous indiquons une erreur statistique égale à $\sqrt{2n}$ pour n coups comptés. Les causes d'erreur systématique conduiraient toutes à une valeur par excès de α. Nos expériences montrent qu'il se produit dans notre source une émission simultanée de deux rayonnements qui ne peut pas s'expliquer par la cascade de réarrangement K → L dans le ^{55}Mn.

La source a été préparée à Oak Ridge en 1952 à partir de fer enrichi en ^{54}Fe. Elle était d'aspect bien uniforme, d'épaisseur moyenne 100 μg/cm². 50 % des électrons Auger de 6 keV sortaient de la source.

En excluant la possibilité d'une impureté radioactive et en attribuant les coïncidences au phénomène de double ionisation de la couche K, on obtient une valeur en bon accord avec la théorie qui prévoit ([4]) une fréquence de

$$\boxed{\alpha_{th} = 2,8.10^{-4}.}$$

Porter et Hotz ([5]) ont étudié dans le ^{55}Fe à la Chambre de Wilson les électrons éjectés d'énergie comprise entre 30 keV et 150 keV. La limite supérieure qu'ils obtiennent pour la probabilité de double ionisation est aussi en accord avec la théorie.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Corrélation angulaire α-γ dans le passage de l'AcC à l'AcC″. Limite supérieure de la vie moyenne du premier état excité de l'AcC″.* Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **André Gallmann**, **Albert Knipper** et **Raymond Armbruster**, transmise par M. Jean Becquerel.

On mesure expérimentalement la corrélation angulaire α-γ dans le passage AcC à AcC″ par l'intermédiaire du premier état excité de l'AcC″. On en déduit les moments angulaires propres des différents niveaux qui entrent en jeu. Une mesure directe de période donne une limite supérieure de la vie moyenne du premier état excité de l'AcC″.

La transition de l'AcC en AcC″ est bien connue ([1]) (*fig.* 1). L'AcC qui est $^{211}_{83}$Bi peut passer par transition α soit directement à l'état fondamental de l'AcC″ (l'AcC″ est $^{207}_{81}$Tl) soit à un niveau excité à 350 kV de l'AcC″.

Nous avons étudié la corrélation angulaire α-γ correspondant à cette dernière transition. Des expériences préliminaires déjà assez anciennes et relativement peu précises paraissaient en faveur d'une corrélation symétrique. Nous avons repris récemment la question avec une précision accrue; la précision a été poussée jusqu'à ±1,5 %. Nous avons obtenu encore une courbe de corrélation symétrique (*fig.* 2).

([5]) *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 938.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

([1]) *Nuclear Data N. B. S.*, 499, 1er septembre 1950, p. 244.

Ceci semble pointer très nettement vers une valeur 1/2 du moment angulaire propre de l'état excité 350 keV de l'Ac C″. La possibilité d'un mélange, le moment angulaire propre de l'état excité n'étant pas 1/2, donnant par superposition une courbe symétrique paraît très peu probable. En ce qui concerne

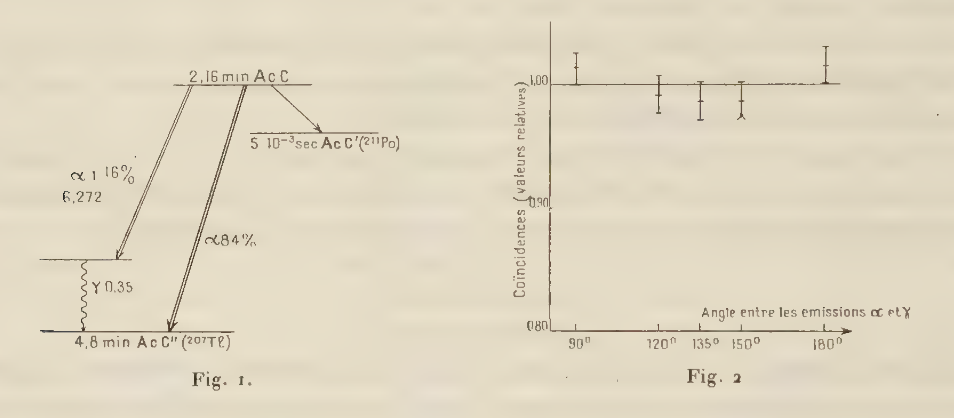


Fig. 1. Fig. 2

le moment angulaire propre de l'Ac C″ dans son état fondamental, on peut alors en déduire qu'il est 3/2. En effet, et cet argument est précisément développé par Falk-Vairant et coll. (²) : la transition béta de ${}^{207}_{81}$Ac C″ vers ${}^{207}_{82}$Pb est une transition permise ou une fois interdite (³). Or la valeur du moment angulaire propre du ${}^{207}_{82}$Pb dans l'état fondamental est bien connue et a la valeur 1/2. Ainsi l'Ac C″ dans son état fondamental a comme moment angulaire propre soit 1/2, soit 3/2. Ceci fixe à 3/2 le moment angulaire propre du niveau fondamental de l'Ac C″ puisque son premier état excité a la valeur 1/2.

Falk-Vairant et al. (²), dans une intéressante publication où se trouve d'abord étudié expérimentalement le coefficient de conversion interne de la raie gamma de 350 keV proposent pour interpréter leurs résultats différentes possibilités. Ainsi : Ac C″ état fondamental moment angulaire propre 1/2; moment angulaire propre de l'état excité 1/2 ou 3/2. Ou encore : état fondamental de l'Ac C″ moment angulaire propre 3/2, état excité 1/2, 3/2 ou 5/2. Ils donnent leur préférence aux valeurs 1/2 pour l'état fondamental et 3/2 pour l'état excité valeurs qu'ils choisissent finalement.

Nous pensons cependant qu'il faut prendre 3/2 pour l'état fondamental et 1/2 pour l'état excité.

En ce qui concerne l'Ac C la valeur du moment angulaire propre de son état fondamental n'est pas connue à l'heure actuelle, cependant il nous paraît vraisemblable qu'elle est 9/2. Ceci est appuyé fortement par le modèle en couches, ce n'est pas en opposition avec la possibilité d'émission de la particule α. De plus ${}^{211}_{83}$Ac C a un seul isotope naturel stable, ${}^{209}_{83}$Bi qui a un moment angulaire

(²) Falk-Vairant, Teillac et Victor, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 73.

(³) Feingold, *Rev. Mod. Phys.*, 23, 1951, p. 10.

propre dans l'état fondamental qui est également 9/2. En ce qui concerne ${}^{207}_{81}$AcC″ on a bien deux isotopes stables de ce corps qui sont ${}^{203}_{81}$Tl et ${}^{205}_{81}$Tl, tous deux de moment angulaire propre 1/2. Mais on sait qu'il existe aussi un certain nombre de cas, quoique peu nombreux, où de tels isotopes diffèrent par leur moment angulaire propre. Notons que ^{137}Ba est précisément un noyau qui a 81 neutrons et qu'il a le moment angulaire propre 3/2. Ainsi on peut admettre que l'état fondamental de l'AcC″ est un état *d* 3/2. L'état excité est un état *s* 1/2; le niveau fondamental de l'AcC est un état *h* 9/2. La transition γ est par conséquent « défavorisée par la parité », dipolaire magnétique M(1), avec éventuellement contribution de radiation électrique quadrupolaire E(2).

Nous nous sommes attachés à obtenir une limite supérieure de la vie moyenne de l'état excité de l'AcC″. La limite indiquée par Falk-Vairant et Coll. (²) est de 3.10^{-7} s. Nous avons pu montrer que la limite supérieure de la période (demi-vie) de cet état excité est inférieure ou égale à $1{,}2.10^{-9}$ s. Pour faire cette mesure nous avons utilisé un appareil à coïncidences à haut pouvoir séparateur et utilisé la méthode classique des délais introduits entre canaux.

L'application brutale de la formule de Weisskopf (⁴) à l'état excité de AcC″ donne une vie moyenne de 5.10^{-13}s pour M(1) et 2.10^{-9} pour E(2). Cependant si l'on considère les résultats de Graham et Bell (⁵) ces derniers auteurs obtiennent un certain nombre de transitions M(1) se plaçant très régulièrement nettement au-dessus des valeurs de Weisskopf, c'est-à-dire ayant des vies moyennes beaucoup plus longues. Si on applique les relations de Graham et Bell ont obtient pour l'AcC″ état excité la valeur de $1{,}3.10^{-10}$ pour M(1).

Tout cela semble indiquer que l'hypothèse de la transition M(1) seule suffit à expliquer les résultats expérimentaux obtenus ici.

La source d'*Actinium* a été mise à notre disposition par Mˡˡᵉ M. Perey, qui nous a fourni aussi les renseignements les plus précieux concernant les propriétés de l'Ac et de ses dérivés. Elle nous a très efficacement conseillés en ce qui concerne la manière de préparer des sources d'AcC.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la distribution spatiale des radicaux libres formés dans les processus radiochimiques.* Note de M. **Adolphe Chapiro**, transmise par M. Frédéric Joliot.

On sait que si l'on soumet un liquide à l'action d'un rayonnement ionisant, les radicaux libres formés sont initialement localisés au voisinage immédiat des trajectoires des particules ionisantes. L'évolution ultérieure du système

(⁴) Blatt et Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics.*

(⁵) *Canad. J. Phys.*, 31, 1953, p. 390.

est essentiellement régie par la diffusion des radicaux libres et par leur recombinaison. Plusieurs auteurs ([1]), ([2]), ([3]), ([4]) ont calculé la concentration locale des radicaux primaires en tenant compte de ces deux processus, mais on ne trouve que peu d'études expérimentales permettant d'évaluer la grandeur réelle de cette concentration. Il existe cependant une donnée expérimentale directement liée à la concentration initiale des radicaux libres et qui n'a pas encore été étudiée systématiquement.

Considérons en effet le cas de l'irradiation d'une solution diluée d'un composé A, capable de réagir rapidement avec les radicaux primaires. Il y aura à chaque instant compétition entre la recombinaison des radicaux libres formés dans le solvant et leur réaction avec A. La vitesse de cette dernière réaction doit donc croître avec la concentration de A jusqu'à ce que cette concentration soit suffisamment grande pour que tous les radicaux libres formés soient consommés par la réaction avec A. La réaction de recombinaison est alors supprimée et la vitesse de la réaction avec A doit être indépendante de la concentration de A.

En étudiant l'influence de la concentration de A sur la vitesse de la réaction, on pourra donc déterminer la concentration minimum de A nécessaire pour réduire la recombinaison des radicaux primaires à quelques pour-cent. Dans un travail antérieur ([5]) nous avons désigné cette concentration minimum sous le nom de « concentration critique » et nous avons montré qu'elle pouvait être calculée à partir des données cinétiques. Cette concentration critique, qui a été observée par plusieurs auteurs dans différentes réactions radiochimiques, est directement liée à la concentration initiale maximum des radicaux libres. En effet, nous pouvons écrire les deux réactions compétitives :

(1) $R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow M$, vitesse : $k_1(R^{\cdot})^2$;

(2) $R^{\cdot} + A \rightarrow M'$, vitesse : $k_2(R^{\cdot})(A)$,

où $R^{\cdot}$ désigne un radical primaire quelconque.

La concentration critique est atteinte lorsque la contribution de la réaction (1) n'est plus décelable. Si nous admettons que nous pouvons apprécier des différences de vitesses de 5 % nous avons

$$k_1(R^{\cdot})_0^2 = \frac{5}{100} k_2(R^{\cdot})_0 (A)_{crit},$$

([1]) G. Jaffe, *Ann. Phys.*, **42**, 1913, p. 303.

([2]) D. E. Lea, *Actions of radiations on living cells*, Cambridge, 1946,

([3]) W. H. Dale, L. H. Gray et W. J. Meredith, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A **242**, 1949, p. 33.

([4]) J. L. Magee, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3270.

([5]) A. Chapiro, J. W. Boag, M. Ebert et L. H. Gray, *J. Chim. Phys.*, 1953, (à paraître).

d'où

$$(3)\qquad (R^{\cdot})_0 = \frac{k_2}{k_1}\frac{(A)_{crit}}{20}.$$

Dans la plupart des cas, les constantes k_1 et surtout k_2 se rapportent à des réactions mal connues; mais dans le travail déjà cité [5], dans lequel nous avons étudié la radiolyse des solutions diluées de diphénylpicrylhydrazyle (DPPH), k_1 et k_2 sont les constantes de vitesse des réactions élémentaires de recombinaison des radicaux libres.

$(R^{\cdot})_0$ est la concentration maximum des radicaux primaires; elle doit dépendre de l'intensité du rayonnement. En effet on distingue généralement trois cas :

a. Si l'intensité est très petite, tous les radicaux libres formés le long d'une même trajectoire auront le temps de réagir avant d'avoir pu diffuser vers les trajectoires voisines. Dans ce cas chaque trajectoire est indépendante et $(R^{\cdot})$ ne dépend pas de l'intensité; *b*. Si l'intensité est plus grande, il se produit un chevauchement partiel des différentes trajectoires et $(R^{\cdot})_0$ doit augmenter progressivement avec I; *c*. Enfin si l'intensité est très élevée, l'enchevêtrement des trajectoires est tel que la distribution des radicaux libres est pratiquement uniforme dans tout le volume irradié. Dans ce cas $(R^{\cdot})_0$ atteint une valeur stationnaire proportionnelle à $I^{1/2}$ [5]. L'étude de la variation de la concentration en fonction de l'intensité permet donc de délimiter ces trois domaines d'intensités.

Nous avons entrepris cette étude en irradiant des solutions de DPPH dans le chloroforme et dans l'acétate de méthyle avec les rayons γ du ^{60}Co.

Nous avons ainsi trouvé que la concentration critique du DPPH est proportionnelle à $I^{1/2}$ pour des intensités supérieures à environ 250 r/mn dans le cas du chloroforme et 1000 r/mn dans le cas de l'acétate de méthyle. Pour des intensités plus faibles, $(DPPH)_{crit}$ décroît moins vite que $I^{1/2}$ et tend vers une valeur limite voisine de 55.10^{-5} M pour le chloroforme et 16.10^{-5} M pour l'acétate de méthyle. Cette concentration limite est atteinte pour des intensités inférieures à 1 r/mn.

Si nous admettons que $k_1 \# k_2$, nous aurons $k_1/k_2 \# 1$ et $(R^{\cdot})_0$ sera respectivement égal à $2,7.10^{-5}$ M et $0,8.10^{-5}$ M [équ. (3)]. Il est intéressant de rapprocher ces résultats des valeurs de la concentration moyenne des ions dans les trajectoires initiales que l'on peut calculer à partir des données bibliographiques [1], [2]. Cette concentration est de $2,4.10^{-5}$ M pour le chloroforme et $0,57.10^{-5}$ M pour l'acétate de méthyle. On voit que les concentrations initiales des radicaux et des ions sont très voisines. Ce résultat est tout à fait surprenant étant donné que le nombre total des radicaux libres formés dans le chloroforme et dans l'acétate de méthyle

(mesuré par la consommation du DPPH) est respectivement huit et trois fois plus grand que le nombre des ions [6].

Pour interpréter ce résultat il faut admettre soit qu'une partie des radicaux se forme en dehors de la colonne initiale d'ions (à la suite des captures d'électrons par exemple), soit que la colonne initiale se dilate trois à huit fois avant que les radicaux n'aient réagi. Par des considérations analogues, Fricke [7] a conclu que dans l'irradiation des solutions aqueuses d'acide formique avec des rayons X durs, la colonne initiale des radicaux libres se dilatait au moins cinq fois avant que la recombinaison ne soit appréciable.

Il faut rappeler toutefois que ces dernières conclusions sont basées sur l'hypothèse que $k_1/k_2 \neq 1$; nous ne pouvons donc les considérer comme définitives avant d'avoir acquis des informations plus précises sur les valeurs relatives des k_1 et des k_2.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Équilibre entre halogénates et échangeurs d'anions.* Note (*) de Mme **Marthe Kikindai**, présentée par M. Paul Pascal.

L'échange entre les halogénates alcalins et une résine échangeuse d'anions est exposé. Les coefficients d'équilibre de ces échanges décroissent dans l'ordre suivant :

$$ClO_3^- > BrO_3^- > IO_3^-,$$

ClO_3^- se fixe mieux que l'hydroxyde OH^- tandis que BrO_3^- et IO_3^- se fixent plus faiblement.

Nous nous sommes proposé d'étudier les échanges d'anions entre des solutions de chlorate, de bromate, d'iodate de potassium et des résines échangeuses d'anions de type base forte en état « OH^- » ; en particulier les divers équilibres obtenus quand on fait varier les concentrations des solutions utilisées, les proportions de résine et de solution en présence.

1. La résine Dowex 2 utilisée est fortement basique. Après régénération par la soude et lavage à l'eau bidistilléé, l'anion mobile, l'hydroxyde OH^-, peut s'échanger avec l'anion d'une solution saline mise en présence suivant la relation

$$R_4N^+OH^- + K^+XO_3^- \rightleftharpoons R_4N^+XO_3^- + K^+OH^-.$$

Environ 2 g de résine pesés exactement sont mis en contact avec 100 cm³ de solution de chlorate, bromate, iodate de potassium 0,05 N et agités simultanément pendant 4 h. Les solutions sont séparées de la résine et titrées. La différence entre le titre initial et final

(6) A. Prevot-Bernas, A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler et M. Magat, *Farad. Soc. Discuss.*, 12, 1952, p. 98.

(7) *Symp. IV Chem. Phys. Radiation dosimetry*, Maryland, septembre 1950.

(*) Séance du 6 juillet 1953.

ramenée à 100 cm³ nous donne le nombre d'équivalents échangés sur la résine. Le titre de potasse libre de la solution finale correspond équivalent à équivalent à l'halogénate disparu.

Le poids de résine sèche employé est calculé (l'humidité de la résine initiale a été déterminée en mettant un échantillon sous P_2O_5 jusqu'à poids constant). Le nombre de milliéquivalents échangés est ramené au gramme de résine sèche.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

IO_3^-	0,77 m équiv/g
BrO_3^-	1,23 »
ClO_3^-	1,50 »

Des expériences reproduites pour diverses concentrations ont donné le même ordre d'échange, *ordre inverse de celui des rayons ioniques*.

2. Nous savons que la loi d'action de masse appliquée aux échanges mono-monovalents s'exprime par la relation

$$\frac{X_R}{1-X_R}\,\frac{1-X_S}{X_S}=k_1.$$

X_R, concentration de XO_3^- dans la résine (exprimée en méquiv/g)/C_R (capacité de la résine exprimée en méquiv/g);

X_S, concentration de XO_3^- dans la solution à l'équilibre/concentration anionique totale de la solution;

$$k_1=\frac{(\gamma_{XO_3^-})_R\,(\gamma_{OH^-})_S}{(\gamma_{OH^-})_S\,(\gamma_{XO_3^-})_R}\,K,$$

γ, activité des ions dans la résine et dans la solution ;

K, constante de la loi d'action de masse.

Utilisant la même technique que précédemment avec des solutions de concentrations variant de 0,001 N à 0,1 N nous avons obtenu des valeurs de k_1 non constantes comme le laissait prévoir la loi d'action de masse (*fig.* 1).

Nous avons alors prélevé des poids égaux de résine fraîchement régénérée qui ont été agités pendant 4h en présence de volumes variant de 10 à 300 cm³ d'une solution de concentration C. Après filtration les solutions sont dosées. On en déduit le nombre de milliéquivalents par gramme échangés. La capacité de la résine étant de 2,3 méquiv/g on détermine X_R et X_S.

Les points représentatifs de X_R en fonction de X_S ont été portés sur les figures 2 et 3 pour les concentrations 0,05 N et 0,1 N.

Reprenant la relation (1) sous la forme

$$X_R=\frac{k_1X_S}{1+(k_1-1)X_S}$$

et prenant pour valeur de k_1 celle calculée pour chaque concentration à partir de l'expérience faite avec 100 cm³ de solution nous avons tracé la courbe théorique de variation de X_R en fonction de X_S. Les points expérimentaux s'y placent bien en général.

Pour l'échange $OH - IO_3$ à la concentration 0,1 N nous constatons cependant un décalage de deux courbes quand le rapport V/m croît (V, volume de la solution en contact avec la résine; m, poids de résine utilisé).

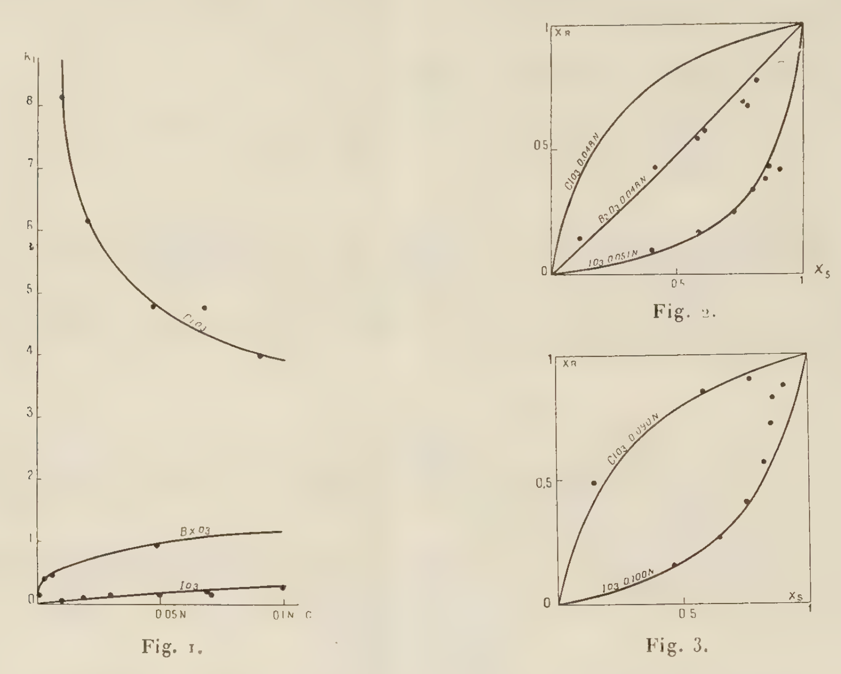


Fig. 1. — Variation de k_1 avec la concentration de la solution initiale.

Fig. 2. — Courbes de variation de X_R en fonction de X_S concentration 0,05 N.

Fig. 3. — Courbes de variation de X_R en fonction de X_S concentration 0,1 N.

Ce décalage correspond à une diminution de la sélectivité de la résine envers l'ion OH^-. Un fait analogue est signalé lors des échanges $Cl^- - NO_3^-$ et $Cl^- - OH^-$ [1].

En résumé k_1 ne dépend pas en général du rapport V/m mais seulement de la concentration anionique de la solution; une seule expérience permet de déterminer k_1 et la répartition des anions dans la résine et la solution pour une concentration déterminée.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une amélioration apportée à la théorie de l'inversion du phénomène d'Hittorf.* Note de M. **Luc-Henry Collet**, présentée par M. Eugène Darmois.

L'inversion du phénomène d'Hittorf [1], c'est-à-dire le changement de signe du rapport des variations de la concentration au voisinage des électrodes dans

---

[1] R. M. Wheaton et W. C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1951, p. 1090.

[1] *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1760; *J. Chim. Phys.*, **49**, n°s 7-8, 1952, p. C 69-71.

l'électrolyse, semble maintenant bien établie. Les premières expériences de M[lle] B. Rollet, relatives à l'acide chlorhydrique et qui avaient été l'objet de quelques critiques, ont été reprises par M[lle] S. Sernesse et développées ensuite pour l'acide sulfurique; ces résultats ont été publiés par ailleurs (²).

L'interprétation que nous avons donnée de ce phénomène se situe dans la ligne de la théorie classique d'Hittorf. Nous avons seulement voulu montrer le rôle important que doit y jouer l'hydratation des ions : les variations de concentration aux électrodes sont dues d'une part à l'électrolyse proprement dite — tout revient en fait au départ d'un nombre différent de molécules d'électrolyte aux deux électrodes (Hittorf), — d'autre part au transport d'eau d'hydratation par les ions, celle-ci se substituant à la solution. Nous ajoutions enfin : le volume de chaque compartiment est maintenu constant par un reflux de la solution *dans son ensemble*. C'est là le point délicat de notre théorie.

Du fait même de l'existence de ce reflux, les ions se déplacent dans un milieu en mouvement et leur vitesse absolue doit être considérée comme la somme de leur mobilité vraie, dans un milieu immobile, et de leur vitesse d'entraînement qui est celle du reflux hydrodynamique. Ainsi lorsque l'on observe le déplacement des ions par la méthode des surfaces mobiles, on ne peut déterminer que leur vitesse totale. *Les mobilités expérimentales ne sont pas les mobilités vraies*. Ce fait pourra avoir certaines répercussions en électrolyse.

Notre calcul doit, de ce fait, être modifié en ce qui concerne le « flux d'électroosmose ». Soit une surface S plane et verticale, limitant par exemple le compartiment cathodique de volume V_0, et telle que la concentration n n'y soit pas altérée en fin d'expérience. Si l'on désigne par E le champ électrique uniforme et normal à S, par $V_\pm$ les *mobilités vraies* et, par $n_\pm$ les nombres de molécules d'eau, de volume v_0, liées à chaque ion, on aura l'expression des flux d'eau d'hydratation : $\Phi_\pm = SV_\pm E n v_0 n_\pm$. Notre erreur consistait à exprimer $\Phi_\pm$ à l'aide des mobilités expérimentales $U_\pm$, c'est-à-dire des vitesses absolues $U_\pm E$, ce qui revient à compter deux fois l'effet hydrodynamique sur l'eau liée. Le reflux de la solution dans son ensemble s'écrit : $\Phi_0 = S v_G$, la vitesse hydrodynamique v_G étant exprimée ici par la condition de permanence $\Sigma\Phi = 0$, qui donne, avec les sens habituels : $v_G = v_0 n E(V_+ n_+ - V_- n_-)$.

La connaissance de v_G (vitesse d'entraînement) permet d'exprimer les $U_\pm$ en fonction des $V_\pm$:

$$U_+ = V_+ - v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-), \qquad U_- = V_- + v_0 n(V_+ n_+ - V_- n_-)$$

et réciproquement les mobilités vraies connaissant les mobilités expérimentales :

$$V_+ = \frac{U_+ - v_0 n n_-(U_+ + U^-)}{1 - v_0 n(n_+ + n_-)}, \qquad V_- = \frac{U_- - v_0 n n_+(U_+ + U_-)}{1 - v_0 n(n_+ + n)}$$

et qui peut présenter un certain intérêt théorique.

(²) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1963.

Le flux d'électroosmose :

$$\Phi_+ - \Phi_- = S v_0 n E (V_+ n_+ - V_- n_-) = S v_0 n E \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{1 - v_0 n (n_+ + n_-)},$$

correspond au bout du temps t à une perte d'électrolyte $(\Phi_+ - \Phi_-) nt$ et à une baisse de concentration $(\Phi_+ - \Phi_-)(nt/V_0)$. En remarquant que $SE = \rho i$ (ρ, résistivité de la solution; i, courant électrique), celle-ci prend la forme $(\rho n i t / V_0)[v_0 n (U_+ n_+ - U_- n_-)]/[1 - v_0 n (n_+ + n_-)]$.

D'autre part, la perte d'électrolyte à la cathode due à l'électrolyse proprement dite est toujours $N_- = \rho n i U_-$ par seconde, car ce sont les vitesses *absolues* que traduit le courant électrique.

D'où finalement l'expression générale des variations de concentration dans un volume fini entourant chaque électrode et non perturbé à ses limites :

$$p_C = \frac{\rho n i t}{V_0} \left[U_- + v_0 n \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{1 - v_0 n (n_+ + n_-)} \right],$$

$$p_A = \frac{\rho n i t}{V_0} \left[U_+ - v_0 n \frac{U_+ n_+ - U_- n_-}{1 - v_0 n (n_+ + n_-)} \right].$$

Elles se déduisent des anciennes formules en divisant simplement les $(U_+ n_+ - U n)$ par la quantité, constante pour chaque concentration,

$$[1 - v_0 n (n_+ + n)]$$

qui représente le volume partiel d'eau libre par unité de volume. Comme on a toujours $0 < v_0 n (n_+ + n_-) < 1$ les $\Delta = U_+ n_+ - U n$ seront plus faibles que ceux calculés à partir des anciennes équations. Ils se rapprocheront donc de ceux obtenus en Électroosmose ([3]), ce qui permet d'espérer atteindre des valeurs acceptables pour les nombres d'hydratation.

ÉLECTROCHIMIE. — *Études polarographiques sur les aldéhydes.* III. *Les aldéhydes α chlorés et α bromés en* C_4 *et* C_7. Note de M. **Paul Féderlin**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Nous avons montré antérieurement ([1]), ([2]), sur l'exemple des acétaldéhydes chlorés et bromés, combien la polarographie permet de préciser l'étude physicochimique de ces composés. En effet, les deux fonctions sont réductibles et leur influence réciproque est très marquée. Il a paru utile d'étendre les observations aux homologues supérieurs. L'examen polarographique des aldéhydes butyriques et œnanthyliques α halogénés

(3) *J. Chim. Phys.*, **49**, nos 7-8, 1952, p. C65-68.

(1) A. Kirrmann et P. Féderlin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1066.

(2) P. Féderlin, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 60.

a confirmé dans l'ensemble le schéma établi. Mais l'allongement de la chaîne entraîne un changement sensible dans les propriétés : l'hydratation de la fonction aldéhyde est moins forte ([3]). Il en résulte effectivement une modification du comportement à l'électrode à gouttes de mercure.

L'intensité de *l'onde d'aldéhyde* ne rend pas directement compte de l'état d'hydratation de la fonction carbonyle, il faut étendre l'étude au coefficient de température de l'intensité limite, à la variation de cette intensité quand on passe du milieu aqueux au mélange eau-dioxane à 50 %, à sa dépendance de la pression de mercure. Ces critères ne correspondent plus, comme dans le cas des aldéhydes acétiques, à un courant cinétique typique complètement subordonné à la réaction préalable de déshydratation. L'existence d'une quantité notable d'aldéhyde libre se manifeste par une allure intermédiaire entre celle d'un courant cinétique et celle d'un courant de diffusion, plus près de ce dernier type, pour les œnanthols halogénés.

Les autres caractères observés ne changent pas. Le potentiel de demi-onde correspondant à la fonction aldéhyde reste pratiquement le même pour tous les corps étudiés.

Milieu eau-dioxane 50 %.

Valeurs de $E_{\frac{1}{2}}$ à 25° par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Valeurs de I_L à 25° en microampères pour $c = 0,001$ m.

		Onde					
		d'aldéhyde.		d'halogène.		d'acétal halogéné	
Aldéhyde.	Milieu. Cation Li+.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.	$E_{\frac{1}{2}}$.	I_L.
Monobromé C_4 normal.......	non tamponné	1,895	1,3	1,325	1,45		
	pH app. ≃ 6	–	–	1,230	0,29		
	pH app. ≃ 11	1,900	0,35	1,265	1,95		
Monochloré C_4 *iso*..........	non tamponné	1,885	0,23	1,375	1,45		
	pH app. ≃ 6	–	–	1,265	0,47		
Monobromé C_7..	non tamponné	1,920	0,425	1,255	1,0	aucune onde	
	pH app. ≃ 11	non étudiée		1,165	1,2		
Monochloré C_4..	non tamponné	1,910	1,55	0,475	2,2		
	pH app. ≃ 6	–	–	0,260	0,7		
Monobromé C_7..	non tamponné	1,920	0,65	0,350	1,1		
	pH app. ≃ 6	–	–	0,070	0,56		
Dibromé C_4....	non tamponné	1,910	1,4	1,310	3,9 (*)		
	pH app. ≃ 6	–	–	1,330	3,5 (*)	1,070	2,0 (*)
Dibromé C_7....	non tamponné	1,925	0,75	1,170	3,0 (*)	non étudiée	
	pH app. ≃ 6	–	–	1,280	2,8 (*)		

(*) Courants de diffusion vraie; pH « apparent » mesuré à l'électrode de verre.

([3]) P. Féderlin, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 44.

La réduction de l'*halogène dans les dérivés monosubstitués* reste subordonnée à l'influence de la fonction aldéhyde libre (formée par déshydratation ou préexistante), avec une allure partiellement cinétique, alors que les acétals correspondants ne sont pas réductibles.

Le caractère tertiaire de l'halogène dans le chloro-isobutanal ne facilite pas la réduction, bien qu'il lui confère une mobilité fortement accrue dans les réactions de double échange.

Dans le cas des *aldéhydes dibromés, l'onde d'halogène* correspond à la diffusion pure, avec une intensité pratiquement indépendante du pH. Les acétals correspondants donnent des ondes analogues [*voir* tableau et (2)].

Pour toutes les ondes d'halogène, le potentiel de demi-onde devient nettement moins négatif lorsque la chaîne s'allonge. La différence est particulièrement frappante dans les dérivés monobromés.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Dosage du potassium à l'aide d'un réactif au cobaltinitrite de lithium.* Note de Mme **Thérèse Dupuis**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'auteur dose le potassium par gravimétrie, par volumétrie et par colorimétrie en substituant avantageusement le lithium au sodium dans la méthode au cobaltinitrite.

On sait que la précipitation de l'ion K^+ par le cobaltinitrite de sodium donne un mélange, comme l'accuse le microscope électronique et que la constitution du précipité mixte dépend d'un grand nombre de facteurs; il en résulte que les rapports K/Co et K/NO_2 n'étant pas connus avec certitude, le dosage du potassium à l'aide du cobaltinitrite de sodium conduit à des résultats approchés.

L'ion Li^+ ayant un rayon beaucoup plus petit que celui de sodium, nous avons pensé que le colbaltinitrite de lithium ne produirait pas de phénomène de coprécipitation et de post-précipitation. C'est bien ce qui a lieu. Le précipité de formule $[Co(NO_2)_6]K_3\,2H_2O$ obtenu avec un réactif fraîchement préparé (condition essentielle), constitué par une solution acétique de nitrate de cobalt-II et de nitrite de lithium en excès par rapport au cobalt, se présente sous forme de cubes jaunes exempts de lithium dont la composition ne change pas au cours du mûrissement et dont le degré d'hydratation est constant à froid. La précipitation doit, de préférence, s'effectuer entre 40 et 55°. Le précipité ci-dessus, lavé avec l'acide acétique à 10 %, l'alcool éthylique ou méthylique peut alors se prêter à un triple mode de dosage que nous résumons.

1. *Gravimétrie.* — La courbe de thermolyse du précipité, réalisée sur la thermobalance à plume de Chevenard, avec 200 mg et en chauffage linéairement croissant à raison de 300°/h, accuse un palier horizontal

jusqu'à 220°, s'accordant avec la composition ci-dessus. Ensuite, on constate un départ global d'eau et de vapeurs nitreuses jusqu'à 300°, température à laquelle s'amorce un deuxième palier correspondant au mélange $CoO + 3NO_3K$.

Pour des quantités de potassium comprises entre 5 et 20 mg, on peut utiliser les deux formes de pesée avec les facteurs analytiques 0,240 et 0,310 respectivement pour le cas du cobaltinitrite et du mélange oxyde-nitrate. Les résultats sont toujours légèrement élevés. L'erreur moyenne pour ces teneurs vaut 0,7 %. Le dihydrate étant hygroscopique, sa pesée doit se faire en vase clos.

Avec le réactif indiqué, les ions Ba^{++}, Sr^{++}, Ca^{++} et Na^{+} ne donnent lieu à aucune précipitation, contrairement à Mg^{++}, NH_4^+, Rb^+ et Cs^+. Toutefois, comme on le devine, le dépôt de potassium ne peut avoir lieu en présence de sodium (avec K 11,6 mg + Na 6 mg, l'erreur sur le potassium est + 6 %; avec K 2,1 mg et Na 2 mg, elle atteint 20 %).

2. *Titrimétrie.* — Le précipité de cobaltinitrite de potassium possédant, suivant notre technique, une composition constante, doit se prêter à un dosage d'oxydo-réduction des groupements NO_2 par le permanganate. Les résultats se montrent assez satisfaisants à condition d'admettre que 3 atomes de potassium correspondent à 12 équivalents au lieu de 11 comme on devrait s'y attendre, puisque le cobalt est trivalent dans les cobaltinitrites. Pour des teneurs comprises entre 0,5 et 1 mg de potassium, les résultats sont approchés à ± 1 % en utilisant, bien entendu, le matériel microchimique approprié. La précipitation conduite en micro-becher nous a donné de meilleurs résultats qu'en microtubes de centrifugeuse. Le liquide surnageant est aspiré à la baguette filtrante garnie de soie de verre et le précipité, lavé et dissous dans l'acide sulfurique, est traité par un excès de permanganate; on termine par un dosage en retour avec l'oxalate de sodium.

3. *Spectrocolorimétrie.* — Les essais ont été conduits avec le spectrocolorimètre de Jean et Constant. On peut doser les groupements NO_2 ou le cobalt contenu dans le précipité. Dans le premier cas, la méthode nous paraît peu recommandable par le procédé classique au réactif de Griess, car il est assez difficile de préparer et de garder une solution étalon de nitrite; d'ailleurs, pour les essais en microtubes de centrifugeuse, le précipité se dissout lentement et incomplètement dans la soude. Bref, les meilleurs essais pour des teneurs de 1 mg de potassium donnent des écarts de — 2 %.

Par contre, la colorimétrie du cobalt contenu dans le précipité fournit des résultats meilleurs si l'on étudie la coloration développée par le sel nitroso-R dans une solution amenée exactement à pH 5,5; on a soin d'opérer en présence d'un témoin, ce qui évite l'élimination de l'excès de

réactif coloré. Si l'on se reporte à une courbe d'étalonnage effectuée avec du sulfate de cobalt pur et le sel nitroso-R, les résultats obtenus avec les produits de destruction du précipité de cobaltinitrite sont constamment trop faibles et représentent environ les 2/3 de la valeur attendue, à cause de la présence tenace des nitrites non détruits dans la solution chlorhydrique du précipité. On obtient le résultat attendu à $\pm$ 1 % près en détruisant préalablement ces nitrites résiduels par ébullition avec un peu d'eau oxygénée. Enfin, si l'on exécute la mesure spectrocolorimétrique, non pas sur la solution du cobaltinitrite mais sur la solution chlorhydrique du mélange $CoO + 3NO_3K$ formé par pyrolyse à 400°, les résultats sont approchés à $\pm$ 0,6 % près pour des teneurs en potassium de 0,6 mg/ml. Pour des quantités inférieures à 0,25 mg, l'erreur atteint 2 %.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les acides métaphosphoriques et leurs sels alcalins*. Note (*) de MM. **André Boullé** et **Robert Jary**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Il est connu que par déshydratation de l'acide orthophosphorique on obtient des mélanges en proportions variables d'acides méta- et polyphosphoriques en particulier suivant la température et la durée des chauffages. Nous exposons dans la présente Note quelques résultats relatifs à la préparation (dans des conditions bien déterminées) et à l'étude de tels mélanges et des sels alcalins correspondants.

1. Chauffage de l'acide PO_4H_3. — *a. Dans l'air*. — En premier lieu, nous avons constaté que si l'on utilise des nacelles d'or, on n'observe jamais, à toutes températures jusqu'à 600° (où l'acide se volatilise rapidement), la formation du corps insoluble blanc décrit par Mme Rechid ([1]) et considéré par cet auteur comme un acide métaphosphorique fortement polymérisé. Mais si les expériences sont effectuées à 300° dans des récipients en verre Pyrex (conditions décrites, *loc. cit.*) on constate effectivement l'apparition, au sein du liquide visqueux, d'une masse blanche; nous l'avons recueillie et identifiée facilement par son spectre X identique à l'un de ceux que nous avons décrits dans notre étude antérieure sur les phosphates de silice : spectre (*c*) caractérisant les produits pour lesquels $P_2O_5/SiO_2 < 1$ ([2]). Il est alors possible d'expliquer la teneur en $P_2O_5 = 88,4$ % trouvée lors de l'analyse du soi-disant acide métaphosphorique insoluble telle qu'elle a été effectuée ([1]). Si l'attaque du verre a donné un produit formé principalement d'un composé pour lequel $P_2O_5/SiO_2 \neq 1$, le précipité de $P_2O_7Mg_2$ (p. m. 222) recueilli lors du dosage

(*) Séance du 15 juillet 1953.

([1]) *Thèse*, Paris, 1933, p. 11 et 13.

([2]) Boullé et Jary, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 161.

de P_2O_5 est probablement surchargé par la silice (p. m. 60) dont la présence n'est pas soupçonnée. Dans ces conditions, on pèse un poids total de précipité égal à $222 + 60 = 282$, d'où l'on déduit un poids de $P_2O_5 = (282 \times 142)/222 = 180,5$, soit pour le produit de départ $P_2O_5 . SiO_2$ (p. m. 202) une teneur en $P_2O_5 = (180,5/202) = 89,3$ % qui est très sensiblement celle d'un acide métaphosphorique (88,7 %).

Par ailleurs l'acide PO_4H_3 (contenu en couches minces dans de petites nacelles d'or) a été chauffé dans un four horizontal réglé à 300° et parcouru par un léger courant d'air sec : on constate, grâce à des prises effectuées au cours du chauffage isotherme que le titre en P_2O_5 du mélange tend vers la valeur 83,4 %, puis varie autour de cette valeur moyenne; ces variations sont lentes et de faible amplitude ainsi que le révèlent les courbes de pertes de poids enregistrées (dans les mêmes conditions d'expériences) à la thermobalance. Lorsque nos expériences sont prolongées plusieurs jours à 300°, l'acide est totalement volatilisé; il en est de même en quelques heures à 450°.

b. Dans le vide. — Le but poursuivi était de préparer rapidement à la plus basse température possible un mélange dont la composition soit voisine de celle de l'acide métaphosphorique ($P_2O_5 = 88,7$ %); ce résultat est obtenu en quelques heures à 300°; au-dessous de cette température, une telle composition, si elle peut être atteinte, ne le serait qu'après un temps très long comme le montrent les nombres ci-dessous :

		P_2O_5.
200°.	8 h	80,4 %
	12 h	82,4
	16 h	83,4
250°.	8 h	82,6 %
	24 h	85,9

2. Étude des sels alcalins. — Les mélanges d'acides résultant de nombreuses préparations ont été dissous, puis neutralisés par la soude ou la potasse. Les opérations sont effectuées dans un thermostat à 0° et conduites de manière à ce que la température du liquide agité mécaniquement ne s'élève pas au-dessus de 2 ou 3°; les sels alcalins sont alors précipités de leurs solutions aqueuses par l'alcool. Dans le cas des sels de sodium il y a toujours formation d'une solution huileuse ainsi qu'il a déjà été constaté [1]; après décantation et séchage (toujours lent, d'où une rétrogradation inévitable vers les formes pyro- et orthophosphates) les produits sont mal cristallisés, leurs spectres X présentent au plus quelques raies larges et floues, rendant l'identification difficile. Il en est de même avec les sels de potassium lorsqu'on utilise les acides préparés sous vide à $t < 250°$, mais à partir d'un acide obtenu à 300° (ayant par suite la composition, vérifiée d'ailleurs, d'un acide métaphosphorique) l'addition d'alcool à la solution aqueuse neutralisée provoque directement la précipitation d'une poudre bien cristallisée facile à recueillir; après essorage, elle paraît sèche bien que renfermant des quantités variables d'eau supérieures à 10 %; d'après l'analyse chimique le rapport $P_2O_5/K_2O = 1$; le spectre X est net et différent de

ceux des autres phosphates décrits autrefois par l'un de nous ([3]). Si, par séchage à froid sous vide, la teneur en eau est ramenée en dessous de 7 à 8 %, le spectre X est modifié et présente des raies larges et floues; mais les produits, même s'ils sont presque anhydres, fixent à nouveau de l'eau lorsqu'on les maintient en atmosphère humide; en même temps, le réseau cristallin est rétabli, on observe en effet des spectres X à raies fines, identiques à celui du sel précipité simplement essoré. Enfin, les déterminations cryoscopiques effectuées dans l'eutectique $NO_3K—H_2O$ (— 2°,83) avec le dispositif déjà utilisé ([4]) donnent un degré moyen de polymérisation égal à 12.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'influence de la structure primaire des fontes grises, sur leur module d'élasticité* (Module d'Young). Note de Mme **Élisabeth Plenard**, transmise par M. Albert Portevin.

Une étude systématique de l'influence de la structure des fontes grises lamellaires sur leur module d'Young a permis de construire des courbes reliant le module, d'une part à la longueur moyenne des lamelles de graphite (structure primaire), d'autre part à la nature de la matrice (structure secondaire). Seule, la structure primaire semble avoir une influence.

Les mesures du module d'Young ont été faites à l'aide de deux appareils basés sur des principes différents :

— Appareil Le Rolland-Sorin : méthode statique de couplage pendulaire ([1]);

— Appareil Florisson : méthode dynamique de vibrations propres longitudinales ([2]).

Pour faire varier la structure primaire d'une façon systématique sans qu'il y ait modification de la structure secondaire, nous avons, d'une part prélevé des éprouvettes d'essai dans des barreaux de diamètres différents, provenant d'une même coulée, d'autre part extrait d'un même barreau, des éprouvettes situées plus ou moins près du centre. Les conditions de refroidissement différentes conduisaient à une structure graphitique lamellaire plus ou moins fine.

Les résultats, en accord avec les indications données par MM. Portevin, Cabarat et Guillet ([3]) mettent en évidence le fait suivant : pour une matrice de nature donnée, le module d'Young décroît régulièrement à mesure que la longueur moyenne des lamelles de graphite augmente (courbe 1).

([3]) Boullé, *Thèse*, Paris, 1941, p. 47.

([4]) Boullé et Jary, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1029.

([1]) *La Fonte*, n° 9, 1933, p. 323.

([2]) *Revue Mécanique*, 286 *bis*, 1939.

([3]) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 890.

Le graphite jouant un rôle important dans la valeur du module d'Young on s'est tout naturellement demandé si la nature de la matrice intervenait également.

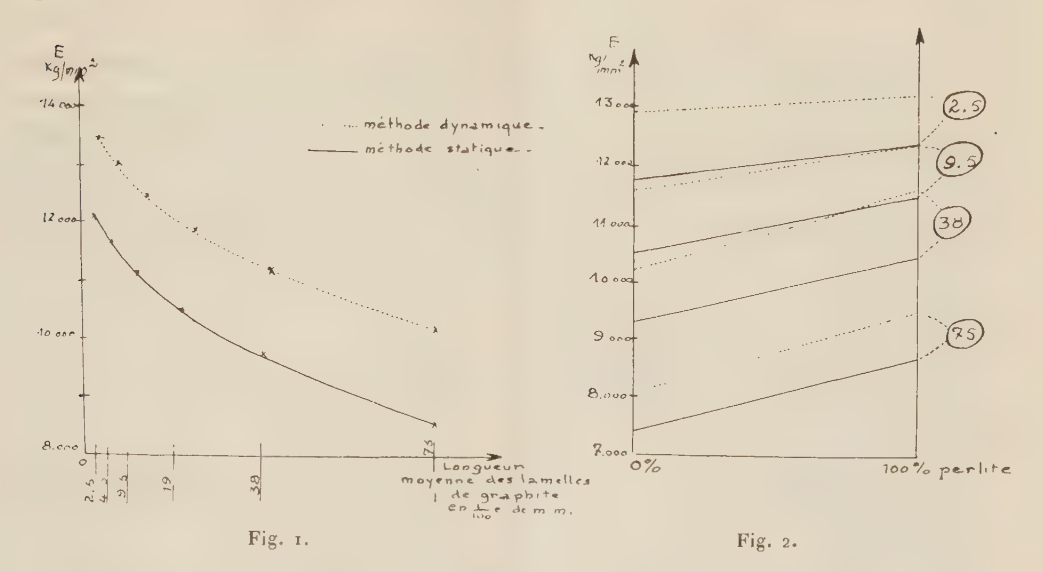


Fig. 1.

Fig. 2.

Des traitements ferritisants plus ou moins poussés ont été imposés à des éprouvettes presque entièrement perlitiques, mais présentant des structures primaires variées. La figure 2 met en évidence la variation de module avec la nature de la matrice, ceci pour des structures primaires semblables (la longueur moyenne des lamelles s'échelonnant de 25/100e à 75/100e mm). On a constaté qu'après ferritisation le module d'Young avait diminué de 3 à 4 % pour les fontes à graphite fin et de 12 à 13 % pour des fontes à graphite grossier (*voir* tableau ci-dessous).

Longueur moyenne des lamelles de graphite (1/100e mm).	Densité.	Proportion de perlite dans la matrice (%).	Méthode statique module d'Young (kg/mm²).	Méthode dynamique module d'Young (kg/mm²).
75	6,98	0	7 725	8 670
	7,05	100	8 745	9 855
38	7,07	0	9 180	10 405
	7,15	100	10 465	11 775
9,5	7,07	25	10 890	11 890
	7,14	100	11 560	12 680
2,5	7,11	0	11 935	13 015
	7,21	100	12 330	13 555

On peut objecter que le traitement thermique de ferritisation a éliminé les tensions internes et que l'abaissement du module d'élasticité est seu-

lement dû à cette élimination. Nous avons donc fait subir à quelques-unes de ces éprouvettes un traitement de stabilisation destiné à faire disparaître les tensions internes sans modifier la nature de la matrice; il n'y a pas eu de changement sensible du module.

Mais une autre question se posait alors : la diminution du module est-elle due au changement de structure de la matrice ou plus simplement à une modification de la structure primaire provenant de la graphitisation de la perlite lors du traitement de ferritisation ?

Nous devions nous poser d'autant plus la question que nous avons fait les deux constatations importantes suivantes :

1° Nous avons constaté que le ferrite et la perlite exemptes de graphite avaient exactement le même module;

2° La ferritisation de la matrice perlitique est toujours accompagnée d'une diminution de la densité.

Cette variation de la densité s'explique parfaitement comme conséquence d'une graphitisation totale et nous pensons que celle-ci est la seule cause de la diminution du module d'Young.

Autrement dit, nous concluons nettement que les propriétés élastiques des fontes grises lamellaires ne sont fonction que de leur structure primaire.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Aspect micrographique de la polygonisation dans l'uranium.* Note de MM. **Marcel-L. Englander** et **Pierre-A. Jacquet**, présentée par M. Pierre Chevenard.

Jusqu'à présent, le phénomène de la polygonisation des grains cristallins de l'uranium a été soupçonné ou indiqué comme probable par plusieurs auteurs, qui ont étudié la microstructure de l'uranium orthorhombique (seule phase allotropique stable au-dessous de 665° C), avant et après déformations plastiques; c'est surtout l'aspect des taches de Laue [1] qui a conduit à suggérer l'hypothèse concernant l'existence de grains fragmentés en petits blocs légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.

Alors que, pour l'aluminium, le cuivre, le zinc, le cadmium, etc., il a été possible de déceler également ces sous-grains par des techniques micrographiques appropriées [2], [3], en ce qui concerne l'uranium, les méthodes décrites n'ont pas mis en pleine évidence le phénomène de la polygonisation

---

(1) R. W. Cahn, *Acta Metallurgica*, 1, 1953, p. 48.

(2) P. Lacombe et L. Beaujard, *J. Inst. Metals*, 74, 1947, p. 1.

(3) P. Lacombe et A. Berghezan, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 2152.

des grains d'uranium-α, les examens en lumière polarisée ([1]), ([4]), ([5]) n'étant d'ailleurs pas facilités par l'enchevêtrement des zones de déformations à l'intérieur de la plupart des grains.

L'emploi systématique du procédé d'attaque métallographique de l'uranium ([6]), comportant l'obtention par oxydation ménagée, sous pression réduite d'oxygène, de pellicules d'oxyde d'uranium colorées, a permis d'apporter une confirmation supplémentaire aux hypothèses concernant la fragmentation des taches de Laue.

En effet, il est apparu à différentes reprises que, après polissage électrolytique, cette oxydation très ménagée permettait de déceler dans certains grains d'uranium, outre les joints de ces grains, les inclusions, les précipitations et les figures de déformations, une sous-structure pouvant être qualifiée « polygonisée », son aspect micrographique rappelant les aspects désormais classiques mentionnés dans la bibliographie ([7]), ([8]).

A l'intérieur de certains grains d'échantillons polycristallins, prélevés dans des lingots d'uranium coulé sous vide ou dans des barres d'uranium filé en phase γ, cet aspect se manifeste nettement par des zones adjacentes, de coloration et d'intensité différentes, aux limites floues ou parfaitement accusées (*fig.* 1). Les frontières de ces zones sont parfois accentuées, parfois traversées par des lignes sinueuses à caractère ponctuel et discontinu : ceci proviendrait de précipitations ou d'attaques préférentielles *à d'anciens sous-joints*. Enfin, dans certains cas, la sous-structure apparaît dans un grain sous l'aspect de domaines délimités uniquement par des lignes sombres, très fines, nettes et continues.

Tous ces domaines présentent la même caractéristique structurale, à savoir que les lignes de déformations (macles, glissements, pliages), existant à l'intérieur d'un grain, ne changent que très peu de direction lorsqu'elles passent d'un domaine à un autre.

Il se trouve aussi que les échantillons métallographiques d'uranium prélevés sur des lingots fondus présentent des grains de tailles très différentes (0,05 à 2 mm), aux limites irrégulières et sinueuses, mais que ces dimensions sont bien différentes de celles déduites des spectres de rayons X ([4]), ([9]). Or, au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante, ces agrégats polycristallins sont le siège de contraintes, ayant

---

([4]) B. W. MOTT et H. R. HAINES, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 621.

([5]) H. P. ROTH, *Metal Progress*, 56, 1949, p. 662 et 807.

([6]) M. L. ENGLANDER, J. STOHR et Mme LANIESSE, Rapport Intérieur C.E.A., n° 1, non publié.

([7]) D. MC LEAN, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 507.

([8]) C. CRUSSARD, *Métaux-Corrosion-Industries*, 28, 1953, p. 47.

([9]) J. CHIPMAN, *U. S. Atomic Energy Commission, M. D. D. C.*, 539, oct. 1946, p. 14.

pour origine la très forte anisotropie des coefficients de dilatation thermique du cristal ([10]), qui provoqueront dans certains grains favorablement orientés un état de polygonisation plus ou moins accentué, pouvant d'ailleurs quelquefois conduire à une recristallisation primaire partielle, et ce sont ces fragments polygonisés qui auraient des dimensions plus en rapport avec celles déduites des spectres X.



Fig. 1. — Uranium moulé (× 150).



Fig. 2. — Uranium filé traité (× 650).

Dans un travail actuellement en cours d'exécution, il a été, de même, constaté que les différents aspects de polygonisation dans l'uranium se retrouvaient encore davantage accentués, dans un plus grand nombre de grains, lorsque l'uranium était soumis à divers traitements spécifiques en phase α, tels que chauffe isotherme ou cyclage thermique, avec ou sans charge (*fig.* 2).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouvelles propriétés des dithiocarbamates N-disubstitués de β-mercaptoéthyle.* Note de MM. **Christian Warolin** et **Raymond Delaby**, présentée par M. Marcel Delépine.

Ainsi que nous l'avons montré ([1]), ([2]) la fonction thiol des dithiocarbamates

([10]) W. Boas et R. W. K. Honeycombe, *Proc. Roy. Soc.*, A **186**, 1946, p. 57; A **188**, 1947, p. 427.

([1]) R. Delaby, P. Piganiol et C. Warolin, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1671.

([2]) R. Delaby, C. Warolin, P. Chabrier et P. Piganiol, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 1676.

N-disubstitués de β-mercaptoéthyle (I) est très réactive. Deux nouvelles réactions de ce groupement fonctionnel sont rapportées ci-après.

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!> N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-S-CH_2-CH_2SH$$

(I)

A. Parmi les réactions d'addition de ces thiocarbamates sur les liaisons éthyléniques, nous avons étudié leur fixation sur l'acide β-benzoylacrylique, à partir duquel J. Bougault et P. Chabrier ([3]) ont déjà préparé divers thioéthers (II), en milieu aqueux et alcalin.

$$C_6H_5-CO-CH_2-CHSR-COOH$$

(II)

Les mercaptans (I) étant très insolubles dans l'eau nous avons préféré adopter la technique de B. Holmberg et E. Schjånberg ([4]) suivant laquelle le thiol et le composé éthylénique sont mis à bouillir à reflux dans l'acétate d'éthyle pendant plusieurs heures.

La réaction est lente et après 20 h d'ébullition à reflux le rendement obtenu n'excède pas 50 %. La purification du thioéther obtenu est laborieuse : elle sera décrite en détail dans un autre recueil; indiquons seulement ici qu'elle a conduit jusqu'alors à des huiles se prenant en masse au refrigérateur.

B. Par action sur la *p*-benzoquinone et sur la naphtoquinone-1.4, les dithiocarbamates N-disubstitués de β-mercaptoéthyle conduisent aux thioéthers benzoquinoniques et naphtoquinoniques correspondants, d'après la réaction

$$2\ (p\text{-benzoquinone}) + R-SH \rightleftharpoons (\text{SR-benzoquinone}) + (\text{hydroquinone})$$

que J. M. Snell et A. Weissberger ([5]) ont appliquée notamment à l'obtention du thioéther quinonique de l'acide α-thioglycolique.

Nous avons obtenu directement des composés cristallisés en proportion voisine de 50 % de la théorie, alors que, généralement, les rendements obtenus dans ces réactions sont inférieurs à ce nombre ou ne l'atteignent que par adjonction d'un oxydant ($Cr_2O_7Na_2$ en milieu sulfurique ou Cl_3Fe).

---

(3) *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 395.

(4) *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, **14** A, n° 7, 1940, p. 22.

(5) *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 1939, p. 450.

Le thiol (0,01 mol) est dissous dans un poids égal de benzène. Cette solution est ajoutée à une solution de *p*-benzoquinone (0,02 mol) dissoute dans du méthanol absolu (50 cm³) et additionnée de 10 gouttes d'acide acétique.

La réaction est légèrement exothermique. On laisse 2 h à la température ordinaire, puis quelques heures au réfrigérateur. Le produit cristallisé qui a précipité est recueilli, lavé avec un peu de méthanol glacé et recristallisé dans un mélange à volumes égaux d'acétone et de méthanol (thioéthers benzoquinoniques) ou dans l'acétone seule (thioéthers naphtoquinoniques).

Les thioéthers benzoquinoniques sont des corps colorés en rouge brique alors que les thioéthers naphtoquinoniques sont jaunes d'or. Ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles à froid dans l'éthanol, l'acétone et l'éther éthylique, très solubles dans le sulfure de carbone et le benzène.

Nous avons ainsi préparé les thioéthers quinoniques correspondant au diméthyl- au morpholino- et au pipéridino-dithiocarbamate de β-mercapto-éthyle dont les points de fusion sont rapportés ci-dessous :

R.	benzoquinone —S—R.	naphtoquinone —S—R.
$(CH_3)_2N-C(=S)-S-(CH_2)_2-$	133°	209°
$O(C_4H_8)N-C(=S)-S-(CH_2)_2-$	138	174
$(C_5H_{10})N-C(=S)-S-(CH_2)_2-$	123	163

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation des esters acétiques d'alcools éthyléniques par l'anhydride sélénieux.* Note de MM. **Jean Colonge** et **Maurice Reymermier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les acétates d'alcools éthyléniques sont oxydés en diacétates de glycols éthyléniques par chauffage avec de l'anhydride sélénieux, en présence d'anhydride acétique.

On sait que l'oxydation d'un alcène par l'anhydride sélénieux porte généralement en α du carbone éthylénique le plus substitué; il apparaît une fonction alcool que l'on préserve d'une oxydation ultérieure en l'estérifiant par l'anhydride acétique qui sert de milieu réactionnel.

Il ne semble pas que l'on ait étudié jusqu'ici, tout au moins de façon systématique, l'oxydation par l'anhydride sélénieux de composés éthyléniques à fonction complexe. Nous avons entrepris cette étude en commençant par l'oxydation des alcools éthyléniques; ces derniers doivent conduire à des *glycols éthyléniques* dans lesquels l'éloignement des fonctions alcool dépendra d'abord de la distance interfonctionnelle dans le composé initial et, ensuite, chez les glycols dérivant d'alcools éthyléniques renfermant un groupement méthylénique terminal, de la possibilité d'une transposition allylpropénylique. Dans ce dernier cas, il n'existe, en effet, qu'une seule position en α de la liaison éthylénique et, par suite, il ne peut se faire qu'un seul alcool; mais l'estérification de cette fonction peut donner un mélange de deux esters (I) et (II).

$$CH_2{=}CH.CH_2{-} \rightarrow CH_2{=}CH.CHOH{-} \begin{cases} \nearrow CH_2{=}CH.CH(O.CO.CH_3){-} \quad \text{(I)} \\ \searrow CH_3.CO.O.CH_2.CH{=}CH{-} \quad \text{(II)} \end{cases}$$

C'est ainsi que Guillemonat [1], oxydant l'hexène-1 par l'anhydride sélénieux, obtient l'hexène-2 *ol*-1 et seulement des traces d'hexène-1 *ol*-3

Nos essais d'oxydation sur les alcools éthyléniques à groupement méthylénique terminal ont montré que l'on obtient bien simultanément les deux esters isomères.

Nous donnons ici les résultats portant sur l'oxydation des acétates d'alcools éthyléniques suivants : undécène-10 *ol*-1 (III), hexène-1 *ol*-5 (IV), hexène-1 *ol*-4 (V), hexène-2 *ol*-4 (VI).

Les glycols obtenus, ainsi que les rendements (% de la théorie) sont indiqués ci-dessous :

$$\underset{\text{(III)}}{CH_2{=}CH.CH_2.(CH_2)_7.CH_2OH} \begin{cases} \nearrow \underset{\text{(VII)}}{CH_2{=}CH.CHOH.(CH_2)_7.CH_2OH} \ldots \quad 19\ \% \\ \searrow \underset{\text{(VIII)}}{CH_2OH.CH{=}CH.(CH_2)_7.CH_2OH} \ldots \quad 8 \end{cases}$$

$$\underset{\text{(IV)}}{CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CHOH.CH_3} \begin{cases} \nearrow \underset{\text{(IX)}}{CH_2{=}CH.CHOH.CH_2.CHOH.CH_3} \ldots \quad 10 \\ \searrow \underset{\text{(X)}}{CH_2OH.CH{=}CH.CH_2.CHOH.CH_3} \ldots \quad 10 \end{cases}$$

$$\begin{matrix} \underset{\text{(V)}}{CH_2{=}CH.CH_2.CHOH.CH_2.CH_3} \\ \underset{\text{(VI)}}{CH_3.CH{=}CH.CHOH.CH_2.CH_3} \nearrow \end{matrix} \begin{cases} \nearrow \underset{\text{(XI)}}{CH_2{=}CH.CHOH.CHOH.CH_2.CH_3} \ldots \quad 11 \\ \searrow \underset{\text{(XII)}}{CH_2OH.CH{=}CH.CHOH.CH_2.CH_3} \ldots \quad \begin{cases} 16 \\ 19 \end{cases} \end{cases}$$

Mode opératoire. — A 1 mole d'acétate de l'alcool éthylénique on ajoute son volume d'anhydride acétique et 1/2 mole d'anhydride sélénieux; on chauffe

---

[1] *Ann. Chim.*, 11, 1939, p. 184.

à reflux et toutes les trois heures on sépare le sélénium précipité; durée du chauffage : 20 h environ. Après addition de 100 cm^3 d'eau, on distille sous vide en recueillant d'abord de l'acide acétique, puis les esters acétiques jusqu'à formation de vapeurs rougeâtres. La première fraction est neutralisée par de la soude et en refroidissant; la solution neutre est extraite à l'éther; la solution éthérée est réunie à la fraction des esters; le tout est lavé avec une solution de bicarbonate de sodium, puis rectifié. On obtient en général deux fractions de diesters et une fraction intermédiaire. Les diesters sont saponifiés par la potasse alcoolique pour avoir les diols éthyléniques.

La constitution des glycols éthyléniques a été prouvée dans certains cas en les hydrogénant catalytiquement et en comparant les glycols obtenus avec ceux déjà décrits.

Tous les diols renfermant le groupement —CH=CH— peuvent exister sous les formes *cis* et *trans*; de plus, le composé (XI) ainsi que son dérivé saturé peuvent se présenter sous les formes *méso* et *thréo*.

Undécène-10 *diol*-1.9 $C_{11}H_{22}O_2$ (VII). — Liquide visqueux, $É_{12}$ 170-180°; diacétate, $É_{13}$ 174-182°.

Undécène-9 *diol*-1.11 $C_{11}H_{22}O_2$ (VIII). — Liquide visqueux, $É_{12}$ 205-210°; diacétate, $É_{13}$ 220-225°.

Undécanediol-1.11 obtenu par hydrogénation catalytique du glycol précédent (VIII); $É_{11}$ 180-181°; F 62° (benzène), en accord avec Chuit ([2]).

Diacétate de l'hexène-1 *diol*-3.5. — Liquide, $É_{18}$ 108-110°.

Diacétate de l'hexène-2 *diol*-1.5. — Liquide, $É_{18}$ 122-124°.

Hexène-2 *diol*-1.4 (XII). — Liquide, $É_{15}$ 130-132°, d_4^{20} 0,992; composé déjà préparé par Prévost ([3]) par hydrolyse des bromures correspondants et qui indique $É_{11}$ 141°, il est possible que l'on soit en présence de deux isomères géométriques. Diacétate, $É_{13}$ 118-122°.

Hexanediol-1.4. — Hydrogénation catalytique de (XII); $É_{14}$ 120-122°; di-phényluréthanne, F 167° (toluène).

Hexène-1 *diol*-3.4 (XI). — Liquide, $É_{15}$ 95-99°; d_4^{25} 0,989; composé déjà obtenu par Prévost ([3]) qui donne $É_{15}$ 108°; il est possible que l'on soit en présence de deux diastéréoisomères. Diacétate, $É_{15}$ 106-110°.

Hexanediol-3.4. — Hydrogénation catalytique de (XI), $É_{16}$ 96-97°; F 87-88° (éther de pétrole), en accord avec Kühn et Rebel ([4]), Farmer et Mittarbb ([5]).

([2]) *Helv. Chim. Acta*, **9**, 1926, p. 266 et 1082.

([3]) *Bull. Soc. Chim.*, **11**, 1944, p. 222.

([4]) *Ber. deustch. Chem. Ges.*, **60**, 1927, p. 1569.

([5]) *Chem. Soc.*, 1927, p. 2946.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le produit basique obtenu dans la condensation du bromure d'éthylmagnésium sur le dinitrile glutarique.* Note de M. **Jean Décombe**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré qu'en condensant le bromure d'éthylmagnésium en excès, avec le dinitrile glutarique, en milieu éthéro-toluénique à l'ébullition, on obtient une substance basique fondant à 70-71°, présentant une inertie chimique considérable. En poursuivant l'étude de ce composé nous avons trouvé que :

1° Traité par l'acide sulfurique concentré en solution dans l'éther, il fournit un sulfate cristallisé qui donne à l'analyse SO_4 % = 22,01, ce qui correspond à un poids moléculaire de 338 pour une seule fonction basique.

2° Traité par l'acide picrique, en solution alcoolique, il donne un picrate contenant 14,8 % d'azote, ce qui correspond au même poids moléculaire de 338 pour une base qui contiendrait trois atomes d'azote dont un seul serait basique.

3° Traité par l'acide chlorhydrique sec dans l'éther anhydre, il donne un sel qui contient 18,04 % de chlore. Pour un poids moléculaire de 338, ce nombre correspond à l'addition de deux molécules d'acide chlorhydrique et à l'élimination d'une molécule d'eau.

4° La cryoscopie dans le benzène a donné pour le composé en question des masses moléculaires comprises entre 350 et 380.

Ces résultats nous conduisent à la formule brute $C_{20}H_{41}ON_3$ ($M = 339$) dans laquelle il n'y aurait qu'un seul atome d'azote salifiable et un groupe OH mobile facilement estérifié par l'acide chlorhydrique. Une telle formule doit être saturée au maximum, et doit présenter des particularités d'empêchement stérique permettant d'expliquer l'inertie de la molécule.

Une première hypothèse consiste à envisager une dimérisation de la dicétimine préalablement formée, suivant un mode de condensation suggéré par Emerson (2) et utilisé récemment dans le cas des aldimines par Thiollais et Guillerm (3). On aurait successivement (en négligeant pour simplifier l'écriture les adicaux — MgX) :

$$2\,C_2H_5-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}=NH \rightarrow \begin{array}{l} C_2H_5-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH-\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}=NH \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_2H_5-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-C{\begin{smallmatrix} NH_2 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix}} \end{array}$$

---

(1) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2542.

(2) W. S. Emerson, et coll., *J. Am. Ch. Soc.*, **63**, 1941, p. 872.

(3) *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1798.

Une cyclisation suivie d'une addition de magnésium donnerait

$\xrightarrow{+\,C_2H_5MgX}$

puis une hydrolyse partielle remplacerait l'un des groupements NH_2, et vraisemblablement celui pour lequel l'encombrement stérique est minimum, en groupe hydroxyle. On aurait alors le composé (I)

(I) (II)

Mais la cyclisation envisagée ci-dessus peut se faire en sens inverse et conduire à un composé (II) isomère du précédent. Toutefois, cette formule semble moins valable, car les deux groupements NH_2 du composé intermédiaire semblent identiques vis-à-vis de l'hydrolyse.

Une autre hypothèse consiste à envisager le composé basique en question comme résultant de l'action de cinq molécules de magnésien sur le dimère du dinitrile glutarique, isolé par Bruylants [4] et que nous avons dû considérer au cours de la première partie de ce travail pour expliquer la formation du produit neutre $C_{12}H_{16}O_2N_2$. Le mécanisme de la réaction serait alors le suivant :

$$2\,CN-CH_2-CH_2-CH_2-CN \longrightarrow CN-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-\underset{\underset{CN}{|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-CN$$

$\xrightarrow{+\,3\,C_2H_5-Mg-X}$

$\xrightarrow{\text{Cyclisation}}$

$\xrightarrow{+\,2\,C_2H_5-Mg\,X}$

(4) *Bull. Acad. roy. Belg.* 1923, p. 37.

Ce dernier composé subissant une hydrolyse partielle conduirait à la substance (III) :

C_2H_5 C_2H_5 NH NH_2 C_2H_5 C_2H_5 NH OH C_2H_5

(III)

C_2H_5 C_2H_5 NH NH_2 C_2H_5 OH NH C_2H_5 C_2H_5

(IV)

Mais il est évident que chacune des cyclisations précédemment envisagées peut se faire en sens inverse, de sorte qu'il existe quatre isomères. Deux sont identiques à ceux qui se forment par le premier mécanisme; le quatrième répond à la formule (IV).

Nous inclinons pour la formule (III); mais nous poursuivons l'étude de ce composé.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action stimulante de quelques extraits de fruits et de graines sur le développement des tissus de Crown-Gall de Scorsonère, cultivés* in vitro. Note de M. **Aries Kovoor**, présentée par M. Roger Heim.

Les extraits d'*Artocarpus*, *Annona*, *Passiflora* et *Allanblackia* possèdent la propriété de stimuler la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère.

Les travaux entrepris par quelques chercheurs sur l'action excito-formatrice qu'exercent certains produits naturels sur les tissus tumoraux ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), ([5]) nous ont suggéré d'étudier l'activité de quelques extraits de graines et de fruits tropicaux. Ces extraits ont été ajoutés à différentes concentrations aux milieux normalement utilisés pour la culture des tissus de Crown-Gall. Des fragments de tissus de Crown-Gall de Scorsonère d'un poids initial d'environ 100 mg furent cultivés pendant 28 jours sur ces milieux, puis pesés de nouveau afin de déterminer leur accroissement.

L'extrait obtenu par le broyage des parties charnues et comestibles du fruit du Jacquièr (*Artocarpus integrifolia* L.) était ajouté à différentes concentrations au milieu, avant stérilisation. Le graphique (A) ci-après montre que ce jus stimule très fortement la croissance des tissus de Crown-Gall de Scorsonère pour des doses de l'ordre de 5 %, mais devient toxique à partir de 20 %.

Les fruits mûrs du Corossol (*Annona muricata* L.) donnent après broyage

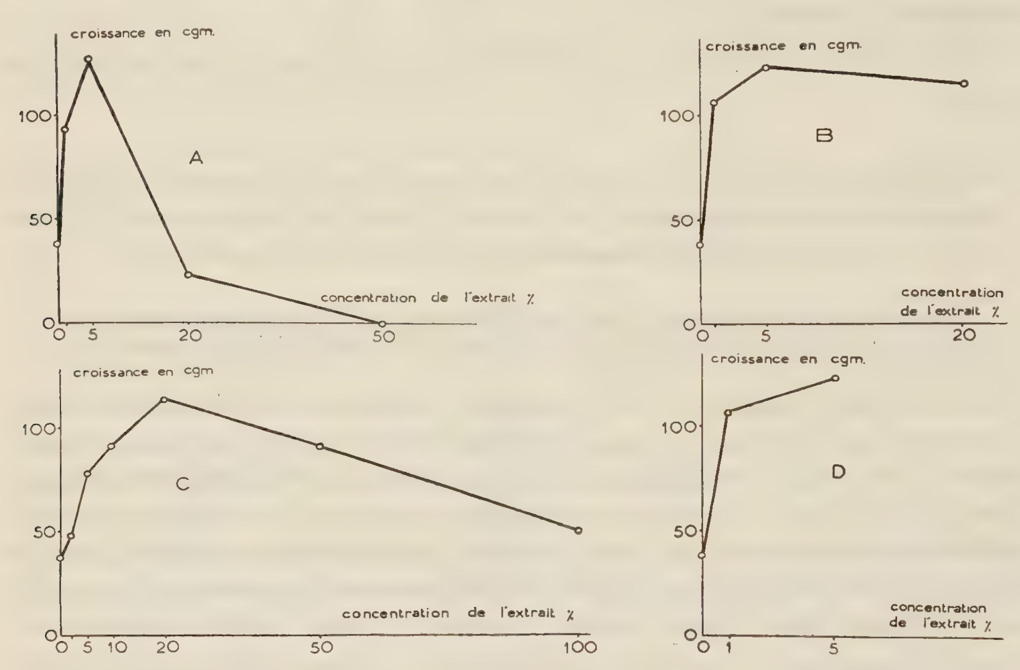
---

([1]) L. Duhamet, *Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 770.
([2]) L. G. Nickell, *Bot. Gaz.*, **112**, 1950, p. 309.
([3]) L. Duhamet, *C. R. Soc. Biol.*, **145**, 1951, p. 1781.
([4]) J. P. Nitsch, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 1676.
([5]) A. Kovoor, *Comptes rendus*, **236**, 1952, p. 309.

un jus qui à la concentration de 5 % stimule la croissance des tissus de Crown-Gall de façon importante (D).

Le jus obtenu en pressant des arilles de graines de *Passiflora edulis* Sims. stimule avec la même intensité les tissus de Crown-Gall de Scorsonère (B).

Les graines d'*Allanblackia floribunda* Oliv. possèdent un embryon volumineux dont, à l'état jeune, une partie est un liquide qui disparaît lorsque l'embryon arrive à maturité. Cet embryon, parvenu à maturité, est broyé et agité vigoureusement dans de l'eau distillée; il donne après filtration un extrait qui stimule la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère pour des doses de 5 et de 50 % (C).



Courbes résumant l'action de différents extraits végétaux sur la prolifération des tissus de Crown-Gall de Scorsonère cultivés *in vitro*. — A, jus de fruit d'*Artocarpus*; B, extrait d'arilles de graines de *Passiflora*; C, extrait d'embryon d'*Allanblackia*; D, jus du fruit d'*Annona*. Chaque valeur correspond à la moyenne calculée sur 12 fragments.

Les différents extraits ne possèdent aucune activité auxinique décelable au test-Avoine de Went [6]; comme le montrent les graphiques ci-dessus, ils stimulent cependant de façon considérable la croissance des tissus tumoraux de Scorsonère qui par ailleurs ne sont que très faiblement sensibles à l'auxine.

On peut donc rapprocher l'action excito-formatrice de ces extraits de celle provoquée par le lait de coco [1], [3]; il est à noter cependant que dans certains cas leurs propriétés stimulantes sont supérieures à celle provoquée par le lait de coco à la concentration optimum.

([6]) Mlle Kulescha a déterminé la teneur en auxine de ces extraits.

NUTRITION. — *Contingence ou autonomie de l'œuf de Poule vis-à-vis de l'équilibre vitaminique de la mère. Cas des surcharges en acide pantothénique et en niacine.* Note de M. **Jean Adrian**, présentée par M. André Mayer.

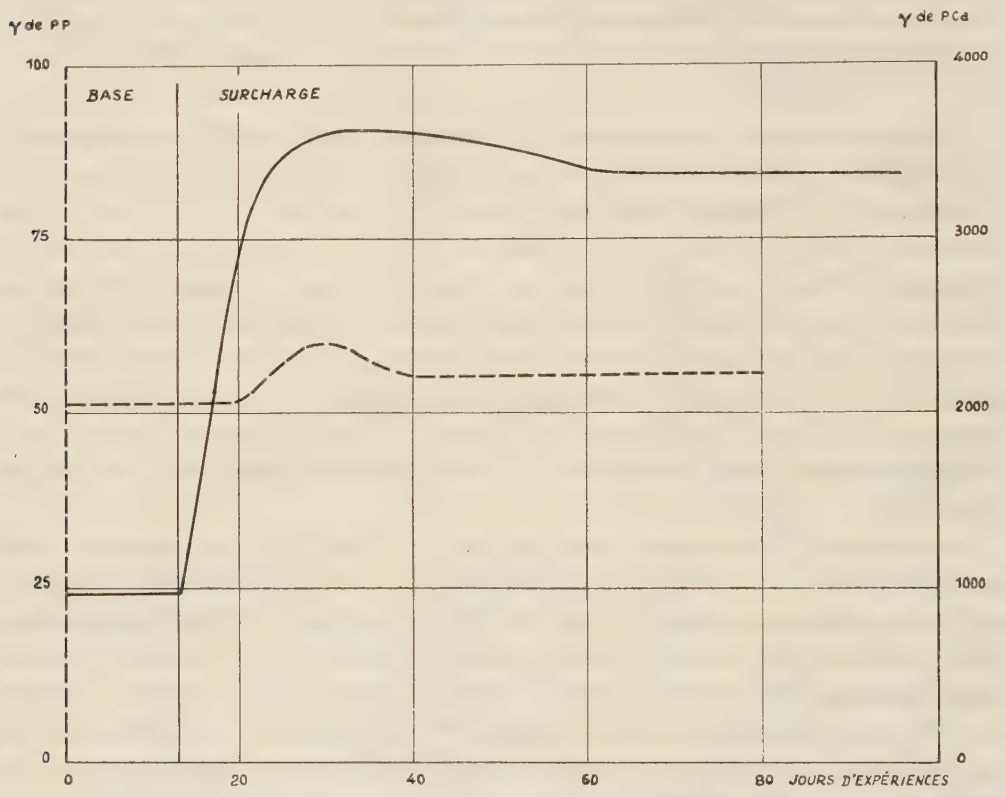
L'œuf de Poule réagit différemment aux surcharges du régime maternel en vitamines B. L'enrichissement en acide pantothénique d'une ration équilibrée provoque une hausse notable de la teneur de l'œuf en ce facteur, qui atteint plus du triple des valeurs de référence. Au contraire, la surcharge en niacine n'a pas d'effets sensibles au niveau de l'œuf.

L'enrichissement du régime de la Poule en vitamines A et D conduit à de très fortes teneurs de l'œuf en ces facteurs. On peut ainsi atteindre des concentrations vitaminiques 600 fois plus élevées qu'avec une ration normale. Est-ce là une règle générale qui s'applique à l'ensemble des vitamines ? On est mal renseigné en ce qui concerne le complexe B. On sait seulement que la carence maternelle diminue la teneur vitaminique de l'œuf et que le retour au régime équilibré l'augmente à nouveau. Mais on ignore encore l'influence d'une surcharge ajoutée à une ration *équilibrée*. Quel est ici le seuil de saturation de l'œuf ? C'est ce que nous avons tenté d'élucider pour deux vitamines : l'acide pantothénique (PCa) et la niacine (PP).

Les besoins des pondeuses sont évalués à 5,5 mg/kg de ration pour l'acide pantothénique et ne sont pas définis pour la niacine. Le régime industriel que nous utilisons contient 14 mg de PCa et 100 mg de PP par kilogramme. Il est distribué *ad libitum* à des lots de six poules et expérimenté pendant deux semaines. Puis il est enrichi avec 375 mg de PCa ou avec 1250 mg de PP par kilogramme. Cet apport vitaminique est considérable par rapport aux besoins. Les pontes individuelles sont collectées semaine par semaine et analysées. Les dosages sont effectués par méthode microbiologique : technique de Pennington, Snell et Williams (avec extraction à l'aide de mylase P) pour PCa, technique de Snell et Wright pour PP. Chaque essai de surcharge dure un trimestre. Les résultats d'ensemble sont rapportés dans le graphique 1.

L'œuf se comporte différemment vis-à-vis de l'enrichissement du régime de la poule en ces deux vitamines. La surcharge en PCa retentit sur la teneur de l'œuf : le taux d'acide pantothénique est multiplié par 3,5 par rapport à la période de référence. A l'inverse, la teneur de l'œuf en niacine varie très peu sous l'effet de la surcharge. Après une légère hausse passagère, de l'ordre de 15 %, elle retombe pratiquement aux valeurs trouvées avec le régime de base. Ainsi, il n'existe pas de règles générales touchant le transfert des vitamines à l'œuf. Certaines peuvent s'y accumuler et l'œuf reflète alors la richesse du régime maternel. Il est par contre « imperméable » à d'autres vitamines et témoigne en ce cas d'une complète autonomie vis-à-vis des fluctuations nutritionnelles de la mère. C'est pourquoi,

le taux de transfert diffère selon les vitamines : en période de base on retrouve dans l'œuf 35 % de PCa ingéré et seulement 0,17 % de PP; en période de surcharge les pourcentages diminuent nécessairement, mais la même différence subsiste. Le taux de transfert est alors de 4,5 et de 0,016 % pour chaque vitamine.



Évolution de la teneur de l'œuf en niacine et acide pantothénique au cours d'une surcharge du régime maternel en ces facteurs.

En bref, dans nos conditions de surcharge on peut fixer le seuil de saturation de l'œuf entier à 7 mg % dans le cas de l'acide pantothénique, à 0,1 mg % avec la niacine.

Sur le plan diététique, la contribution de l'œuf est intéressante comme source d'acide pantothénique, insignifiante comme apport de niacine et cela quel que soit le forçage vitaminique de la mère.

Comme commentaires à ces essais, il est utile de noter :

— qu'au cours de l'incubation l'embryon de poulet synthétise la niacine à partir du tryptophane, alors que le taux d'acide pantothénique demeure constant;

— qu'un régime maternel riche en acide pantothénique, qui augmente la concentration de cette vitamine dans l'œuf, améliore significativement le taux d'éclosabilité et la vigueur des poussins.

BIOLOGIE. — *Observations biologiques chez des Chèvres ayant subi des iso-transplantations de rate.* Note (*) de MM. **André Eyquem** et **Jacques Oudot**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les transplantations d'organes ont déjà fait l'objet de nombreux travaux. Les études effectuées plus récemment ont tenté de préciser les possibilités des greffes rénales entre animaux d'une même espèce. Si les auto-transplantations de rein, chez le même animal, ont permis d'observer pendant plusieurs années la survie d'animaux opérés (Oudot, 5 ans), dans le cas d'homo-transplantation, on constate, au contraire, en particulier chez le chien, l'apparition d'un syndrome toxique et la dégénérescence du greffon.

Il est logique de supposer que cette « dégénérescence » est la conséquence d'un processus immunologique résultant de l'incompatibilité entre les antigènes tissulaires du receveur et ceux du donneur. Cependant, on n'a jamais pu mettre en évidence l'apparition d'anticorps circulant chez le receveur. Du point de vue immunologique, on a tendance à considérer le chien comme un animal incapable d'élaborer les anticorps de titre élevé sous forme complète. En effet, une iso-immunisation prolongée chez cet animal ne fournit que rarement une iso-agglutinine d'un titre supérieur à 1/250e vis-à-vis de globules rouges en suspension dans de l'eau physiologique.

C'est pourquoi, dans un premier temps, nous avons étudié les possibilités de greffes iso-spécifiques de rein chez la Chèvre, animal susceptible d'élaborer, dans certaines conditions, des anticorps de titre élevé. Au cours de ces expériences [1], nous avons pratiqué un certain nombre de greffes de rate, interventions que nous considérions comme devant nous permettre d'éviter l'apparition de phénomènes toxiques mortels chez le receveur.

Nous avons réalisé ces greffes en choisissant des animaux adultes apparemment sains, dont les groupes sanguins avaient été étudiés du point de vue du système antigénique, mis en évidence à l'aide d'iso-immun-sérums avec P. Millot. Nous reviendrons ultérieurement sur les résultats concernant les greffes rénales et nous croyons utile de signaler que, dès maintenant, dans une série d'animaux, où la rate a été greffée chez un receveur ne présentant pas d'incompatibilité de groupes sanguins avec le donneur, nous avons observé comme dans le cas où il y a incompatibilité, l'apparition de différentes réactions.

La rate étant greffée dans la région cervicale, après anastomoses vasculaires sur la carotide et la jugulaire, on observe, dans les 10 h qui suivent, un gonflement du greffon, gonflement qui diminue légèrement dans les jours qui suivent et réapparaît au septième jour, dans le cas où il n'y a pas

(*) Séance du 15 juillet 1953.

(1) Ces expériences ont été effectuées, en grande partie, à la Station de Physiologie animale de l'Institut national de la Recherche agronomique, dans le service de M. Thibaut, avec la collaboration de MM. Denamur et Martinet.

d'incompatibilité, alors qu'il ne disparaît que pendant 48 h dans le cas contraire.

L'examen immunologique de ces animaux nous a permis, avec P. Millot, d'établir l'apparition, à partir du cinquième jour, d'une réaction directe de Coombs positive, en étudiant l'action sur les globules rouges de l'animal, du sérum de lapin antiglobuline de mouton. Cette réaction devient très fortement positive dans les jours qui suivent et atteint son maximum vers le dixième jour après l'intervention. Dans le sérum de l'animal receveur, on décèle, à l'aide de la réaction indirecte de Coombs, la présence d'un anticorps actif à un faible titre sur les globules rouges du donneur. La ponction de l'organe greffé permet de recueillir, vers le dixième jour, le produit de la nécrose splénique. L'étude, après centrifugation, du surnageant de ce liquide de ponction, a révélé l'existence d'un anticorps de titre très élevé, décelable à l'aide de la réaction indirecte de Coombs. Ces réactions sont obtenues avec du sérum antiglobuline de mouton absorbé non seulement avec les globules rouges normaux de mouton, mais aussi avec des globules rouges traités par un enzyme du type R.D.E., sécrété par *Vibrio choleræ*, de façon à éliminer l'intervention d'agglutinines anti-T hétéro-spécifiques.

L'étude histologique et hématologique de la rate greffée, et dont l'ablation a été réalisée au cinquième jour, nous a permis de reconnaître une densité très importante de cellules soit typiquement plasmocytaires soit pseudo-plasmocytaires soit histocytaires, présentant une basophilie importante et décelables à l'aide de la coloration de Unna-Pappenheim. Ces cellules doivent être considérées comme provenant du greffon, car on ne les retrouve avec une densité aussi importante ni dans la rate abdominale, ni dans la moelle osseuse de l'animal greffé. On observe en même temps une érythrophagocytose très importante, certains éléments particulièrement visibles sur les empreintes d'une section de rate, contenant jusqu'à douze globules rouges. Chez certains animaux, ces phénomènes s'accompagnent de l'apparition d'une anémie à 3 ou 4 millions de globules rouges.

L'ensemble de ces phénomènes peut être attribué à la coexistence de réactions du receveur contre l'organe greffé et de réactions réciproques du greffon contre le receveur. L'application de cette technique d'étude permet, suivant l'expression de R. Dujarric de la Rivière, de considérer sous un angle nouveau, le rôle de la rate en Immunologie.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Purification et caractéristiques physicochimiques de la pénicillinase de* Bacillus cereus. Note de M. **Martin R. Pollock** et Mlle **Anne-Marie Torriani**, présentée par M. Robert Courrier.

La purification de la pénicillinase de *B. cereus* a permis de déterminer son poids moléculaire et son activité moléculaire, et de montrer que le rôle de la pénicilline comme inducteur de la synthèse de cet enzyme est d'ordre catalytique.

La pénicillinase, découverte par Abraham et Chain [1], hydrolyse la pénicilline en acide pénicilloique, biologiquement inactif. En raison de son importance pratique et de son intérêt théorique, la purification de cet enzyme et l'étude de ses caractéristiques ont été tentées, mais les résultats obtenus jusqu'à présent n'étaient pas de nature à justifier des conclusions concernant son poids moléculaire et son activité moléculaire.

Utilisant la souche NRRL 569 de *B. cereus* qui produit et excrète de grandes quantités de pénicillinase après induction par la pénicilline, nous avons réussi à isoler l'enzyme à un état voisin de la pureté, permettant la détermination de ses caractéristiques physicochimiques.

Les déterminations d'activité ont été faites par la méthode manométrique de Henry et Housewright [2] après dilution de la préparation dans une solution de gélatine à 1 %. Une unité de pénicillinase est définie comme la quantité d'enzyme qui hydrolyse 1 μM de pénicilline en 1 h à 30° C et pH 7.

Le milieu de culture (protéose-peptone Difco, 1 %; tampon phosphate de potassium M/10, pH 7,0; Mg^{++}; Fe^{++}; *sans* Ca^{++}) a été choisi comme donnant à la fois de hauts rendements en pénicillinase et peu de gélatinase, ce dernier enzyme étant soupçonné de contribuer à l'« instabilité » de la pénicillinase avant purification.

Sur la foi d'une série d'essais préliminaires, effectués sur de petits échantillons, la technique de préparation suivante fut adoptée. Cinquante litres de milieu ensemencés largement avec une culture en phase exponentielle (culture obtenue à partir d'une suspension de spores) étaient maintenus à 35° avec agitation et aération. La pénicilline (1 U. O./ml) était ajoutée une première fois lorsque la densité bactérienne atteignait 0,06 mg sec par millilitre, et une seconde fois (100 U. O./ml) à la densité de 0,18 mg sec par millilitre. L'incubation était poursuivie pendant 4 h 30 mn, c'est-à-dire jusqu'à ce que la densité bactérienne atteigne 1 mg sec par millilitre. On prélevait alors, avec refroidissement immédiat, et on centrifugeait dans une machine Sharples. Le liquide surnageant contenait alors environ 1000 U. de pénicillinase par millilitre.

On précipitait l'enzyme par addition d'un volume et demi d'acétone. Le précipité obtenu était redissous dans 5 l d'eau. L'addition de 2,5 l d'acétone précipitait des impuretés que l'on éliminait, après quoi on ajoutait encore 2,5 l d'acétone. Le précipité était redissous dans 250 cm³ d'eau et dialysé jusqu'à élimination du PO_4^{---}. L'enzyme était alors reprécipité par le sulfate d'ammoniaque à 0,9 de saturation. A ce stade, le rendement était d'environ 60 % et le facteur de purification, par référence à l'azote du liquide surnageant initial, de plus de 100 fois. L'isolement de la fraction précipitant entre 0,60 et 0,67 de saturation en sulfate d'ammoniaque conduisait encore à un accroissement considérable d'activité spécifique, accompagné toutefois d'une perte de 50 % de l'enzyme restant.

Dans une première préparation, cette dernière fraction avait une activité de $6,7.10^5$ U/mgN. Les solutions concentrées conservées à 0° sont stables. Les solutions diluées en l'absence d'autres protéines perdent très rapidement leur activité.

Les tests du ribose et du désoxyribose étaient négatifs l'analyse

---

(1) *Nature*, **146**, 1940, p. 837.

(2) *J. biol. Chem.*, **167**, 1947, p. 559.

chromatographique des purines et des pyrimidines également, ce qui indiquait que les acides nucléiques constituaient moins de 0,5 % de cette fraction. Le spectre d'absorption dans l'ultraviolet était celui d'une protéine, avec un rapport de 1,27 entre les absorptions à 280 et 260 mμ.

L'analyse microélectrophorétique en tampon phosphate à pH 7,6 montrait un composant principal et une fraction plus petite, correspondant à 10-15 % du total. L'ultracentrifugation effectuée par M. Ogston) a montré que, si la substance n'était pas monodispersée, il n'y avait cependant qu'une seule frontière de sédimentation. L'analyse des diagrammes indiquait qu'un composant principal constituant 87 % du total avait un coefficient de diffusion d'environ $5,2.10^{7}$ et une constante de sédimentation de 3,17, ce qui correspondrait à un poids moléculaire de 56 000.

En possession de ces résultats, nous avons cherché à purifier plus avant une fraction obtenue comme la précédente. Deux précipitations par l'alcool à 43 % en présence de phosphate M/10, pH 7, nous ont donné une préparation qui contenait environ 25 % de l'activité totale initiale, avec une activité spécifique de $8,7.10^{5}$ U/mgN. Ceci correspond à un facteur de purification de l'ordre de 1000 fois par rapport à l'azote total du liquide initial, et de 10 fois si l'on ne tient compte que de l'azote protéinique. L'électrophorèse à pH 7,5 ne révélait qu'une seule frontière.

De ces données, on peut conclure que le poids moléculaire de la pénicillinase est de 56 000 et que son activité moléculaire est d'environ $1,3.10^{5}$ (molécule de substrat hydrolysé par minute par molécule d'enzyme) à 30°. Cette activité considérable n'est dépassée que par celle de la catalase (parmi les enzymes jusqu'à présent connus).

Si maintenant on considère ces résultats en relation avec les données concernant la synthèse de la pénicillinase comme fonction du nombre, de molécules de pénicilline fixées par les cellules ([3]), ([4]), on trouve que dans l'heure qui suit l'addition de la pénicilline à une suspension de *B. cereus*, il y a synthèse d'au moins vingt fois plus de molécules de pénicillinase qu'il n'y a eu de molécules d'inducteur fixées. Le rôle de la pénicilline dans l'induction de la synthèse de la pénicillinase est donc d'ordre catalytique.

Nous avons là, pour la première fois, une vérification expérimentale directe de la conception la plus généralement admise aujourd'hui sur le rôle des inducteurs spécifiques d'enzymes.

([3]) M. R. Pollock et C. J. Perret, *Brit. J. exp. Path.*, 32, 1951, p. 387.

([4]) M. R. Pollock, *Brit. J. exp. Path.*, 33, 1952, p. 587.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Répartition du molybdène injecté au Chien.* Note de M. **André Bru**, Mme **Yvette Bru**, M. **Fernand Caujolle**, Mlle **Claude Moscarella** et M. **Georges Roux**, présentée par M. Léon Binet.

La localisation et l'élimination du molybdène, injecté sous forme de molybdate alcalin, a été étudiée chez le Chien au cours d'intoxications expérimentales aiguës ([1]), ([2]), ([3]). Le radiomolybdène 99 nous a permis de reprendre cette étude avec des doses très faibles de l'ordre de 0,10 à 0,20 g/kg (exprimées en MoO_3). Dans une seconde série d'essais utilisant une solution radioactive sensiblement dépourvue d'entraîneur, que nous devons à MM. Goldschmit et Fischer du C. E. A., nous avons eu recours à des doses traceuses dont la radioactivité était inférieure à 10 mC et dont la quantité de molybdène total ne dépassait pas, exprimée en MoO_3, 10 γ/kg d'animal. Nous étions ainsi placé dans des conditions comparables à celles qui président à la répartition et à la fixation du molybdène oligo-élémentaire, dont la présence habituelle dans les tissus animaux a été révélée par Ter Meulen ([4]) et D. Bertrand ([5]).

Technique. — Le molybdène utilisé a été injecté dans la saphène en une administration unique, sous forme de solutions aqueuses de molybdate de sodium ou d'ammonium, isotonisées avec du chlorure de sodium. Les animaux ont été sacrifiés par injection intraveineuse d'éther; les prélèvements d'organes sont effectués immédiatement, chaque échantillon est pesé frais, puis desséché et étalé en une couche mince et homogène sur une lamelle d'aluminium; sa radioactivité est mesurée à l'aide d'un appareillage C. E. A. et d'un tube Tracerlab TGC 2 à paroi de 1,8 mg/cm^2 (limite probable des erreurs, ± 10 %).

Pour mieux mettre en évidence les localisations préférentielles, nous avons établi pour chaque organe considéré le rapport R entre le poids du molybdène fixé et le poids de molybdène qu'aurait reçu cet organe si la répartition du métal avait été homogène dans toute la masse du sujet. La valeur de R est établie en rapportant, au même instant, la radioactivité de 1 g d'organe frais à la radioactivité de 1 g d'une solution de référence, elle-même obtenue en diluant une quantité de radiomolybdène, équivalente à celle injectée, dans un poids d'eau égal au poids du sujet en expérience.

La comparaison des valeurs de R relatives aux divers organes fait immédiatement apparaître les secteurs de concentration élective du molybdène.

([1]) Karantassis, *Bull. Sc. pharm.*, **31**, 1924, p. 561.
([2]) Agnoli, *Arch. int. Pharmacodyn. et Thérap.*, **44**, 1933, p. 235.
([3]) Caujolle et Roche, *Bull. Acad. Méd.*, **113**, 1935, p. 489.
([4]) *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, **50**, 1930, p. 491 et **51**, 1932, p. 549.
([5]) *Comptes rendus*, **225**, 1942, p. 590; *Bull. Soc. Chim. biol.*, **25**, 1943, p. 197.

Résultats expérimentaux. — La première série d'essais, avec entraîneur, a porté sur les chiens 1 à 4; la deuxième série, sans entraîneur, a porté sur les chiens 5 à 8. Les tableaux ci-après donnent les valeurs de R correspondantes.

Valeurs de R.

Chien.	Survie (h).	Sang.	Rein.	Foie.	Poumon.	Muscle.	Cœur.	Os long.	Tissu adipeux.
1.....	2	1,35	15,20	6,63	1,84	0,28	0,89	0,28	0,37
2.....	2	2,80	–	2,40	1,33	0,40	0,76	0,72 à 0,96	1,70
3.....	3	1,65	3,00	7,00	1,20	0,65	1,10	0,64 à 0,65	0,03
4.....	5	0,94	1,40	0,52	0,80	0,19	0,37	0,25 à 0,40	0,05
5.....	18	–	–	12,00	0,49	–	0,29	0	0,255
6.....	22	0,30	6,16	13,00	0,565	0,20	–	–	0
7.....	22	0,13	5,62	13,02	0,685	0,065	–	–	0
8.....	24	–	–	2,30	0,12	0,175	0,26	0,80 à 2,05	0

Chien.	Rate.	Pancréas.	Testicule.	Thyroïde.	Surrénale.	Hypophyse.	Cerveau.	Moelle blanche.	Moelle rouge.
1.....	1,05	1,24	0,73	0,61	1,03	0,51	0,04	–	0,23
2.....	1,06	–	1,00	0,95	1,13	1,27	0,163	–	–
3.....	0,96	1,09	–	21,0	1,60	1,15	–	–	2,05
4.....	0,48	0,40	0,50	0,90	0,82	–	0,12	–	0,17
5.....	0,72	3,00	0,47	3,65	2,87	0,73	–	0	–
6.....	0,60	2,40	–	9,85	3,68	0,95	0,18	0,012	0,055
7.....	0,75	2,71	–	5,135	3,55	1,00	0,092	0,027	0,20
8.....	0,37	0,82	0,24	4,5	1,23	0,41	0	0	–

Discussion. — 1° Les organes excréteurs (rein, foie) réalisent une concentration élevée; ces résultats confirment ceux obtenus antérieurement au cours d'intoxications aiguës [3], [6]. Les urines prélevées à l'autopsie des chiens contenaient beaucoup de molybdène (R = 5,60 pour les urines du chien 4). La bile se charge en molybdène d'autant plus que l'urine est elle-même moins riche (R = 2,86 pour la bile vésiculaire du chien 2).

2° Les glandes endocrines, en particulier le pancréas, l'hypophyse et surtout la thyroïde et la surrénale atteignent des taux de fixation élevés, particulièrement au cours des essais réalisés avec des doses traceuses. Il convient de rapprocher ces hautes concentrations thyroïdiennes et surrénaliennes de l'influence exercée sur les fonctions nutritives par les molybdates, et en particulier le molybdate de magnésium [7].

3° Le cerveau, la moelle blanche et le tissu adipeux fixent peu ou pas le molybdène.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

([6]) Caujolle, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 19, 1937, p. 827.
([7]) Caujolle et Tremolières, *Bull. Acad. Méd.*, 135, 1951, p. 17.